

SÉRIE A, N° 642.

N° D'ORDRE :
1381.

THÈSES

— PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Henri LEROUX,

Préparateur à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DANS LA SÉRIE HYDRONAPHTALÉNIQUE.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 juin 1910, devant la Commission d'Examen.

MM. HALLER, *Président.*

LEDUC,
BLAISE, { *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands Augustins, 55.

1910

SÉRIE A, N° 642.

N° D'ORDRE :
1381.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Henri LEROUX,

Préparateur à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DANS LA SÉRIE HYDRONAPHTALÉNIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 juin 1910, devant la Commission d'Examen.



MM. HALLER, *Président.*

LEDUC, {
BLAISE, { *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1910

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur.	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
Professeurs.....	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURJE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	EMILE BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
Professeurs adjoints...	G. PRUVOT.....	Anatomie comparée.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
Secrétaire.....	A. GUILLET.	

A

MONSIEUR É. JUNGFLEISCH,

MEMBRE DE L'INSTITUT,
PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE.

Hommage de profonde gratitude
et de respectueux attachement.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE.

ÉTUDE

DANS

LA SÉRIE HYDRONAPHTALÉNIQUE.

INTRODUCTION.

Les composés hydroaromatiques se rattachent, par certaines propriétés, aux corps de la série aromatique, mais ils se comportent le plus souvent, dans leurs réactions, comme le feraient des composés appartenant à la série grasse. C'est ce qu'a établi l'étude des carbures terpéniques, des naphènes extraits des pétroles de Bakou, de l'inosite, de la quercite, du menthol et de quelques autres principes d'origine naturelle.

L'intérêt qu'ils présentent, du fait qu'ils forment ainsi un véritable trait d'union entre les deux séries de la Chimie organique, a suscité de nombreuses recherches; mais leur production, par hydrogénation directe des composés aromatiques, en utilisant les procédés habituels, est fort laborieuse. Seule l'étude des acides hydroaromatiques est fort avancée, parce que leur préparation est relativement facile.

La méthode d'hydrogénation de MM. Sabatier et Senderens a permis de réaliser dans cette voie un grand nombre de travaux. Appliquée par ces savants, tout

d'abord aux carbures aromatiques, puis aux phénols, aux amines, etc., elle s'est montrée d'une grande généralité. De nombreux chimistes purent alors aborder avec facilité l'étude des composés hydroaromatiques.

Dans le laboratoire de M. le professeur Jungfleisch, M. Brunel ⁽¹⁾ a étudié le cyclohexane, le cyclohexanol, le thymomenthol ⁽²⁾; M. Godchot ⁽³⁾, les hydrures d'anthracène; M. Breteau ⁽⁴⁾, les hydrures de phénanthrène. Je me suis occupé des dérivés hydronaphtaléniques, et les résultats de ce travail font l'objet du présent Mémoire.

Historique. — Jusqu'à ces derniers temps l'application des divers procédés d'hydrogénation aux composés du groupe de la naphtaline avait permis d'étudier surtout les composés tétrahydrogénés. La production de ces derniers est particulièrement facile quand on utilise la méthode classique par l'alcool amylique et le sodium. Par ce procédé, Bamberger ⁽⁵⁾ et plusieurs de ses élèves ont préparé le tétrahydrure de naphtaline, les tétrahydronaphtols β aromatique et alicyclique, le tétrahydronaphtol α aromatique, et ont fait de ces corps une étude approfondie.

La substitution de l'alcool éthylique absolu à l'alcool amylique leur a fourni, dans le cas de la naphtaline, un dihydrure 1.4 ⁽⁶⁾, possédant par conséquent une liaison éthylénique entre deux groupements CH^2 et doué de propriétés réactionnelles énergiques.

Enfin, l'emploi de l'acide iodhydrique en solution concentrée, en présence ou non de phosphore, utilisé en tubes scellés et à température élevée, a fourni à Wreden

⁽¹⁾ BRUNEL, *Thèse de Doctorat* (Faculté des Sciences, Paris, 1905).

⁽²⁾ BRUNEL, *Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 1268.

⁽³⁾ GODCHOT, *Thèse de Doctorat* (Faculté des Sciences, Paris, 1907).

⁽⁴⁾ BRETEAU, *Comptes rendus*, t. CXL, p. 942.

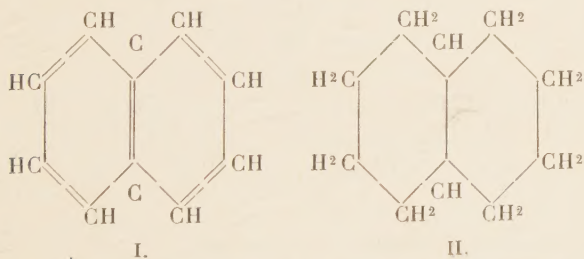
⁽⁵⁾ BAMBERGER, *Lieb. Ann.*, t. CLV, p. 276.

⁽⁶⁾ BAMBERGER, *Lieb. Ann.*, t. CLXXXVIII, p. 74.

l'hexa-, l'octo- et le décahydure de naphthaline ⁽¹⁾, mais cette réaction ne s'appliquant qu'à la production de carbures et étant plutôt un mode de formation qu'un procédé de préparation, les recherches furent limitées à ces seuls composés plus ou moins hydrogénés.

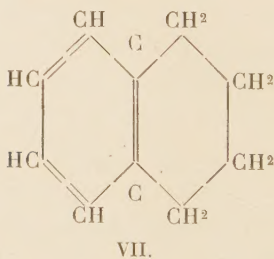
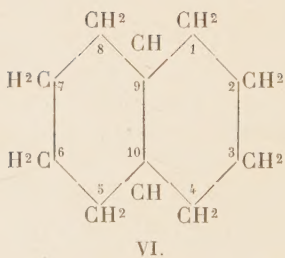
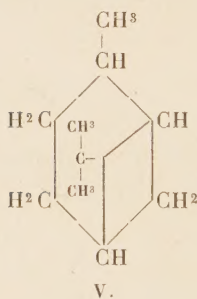
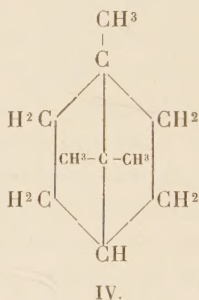
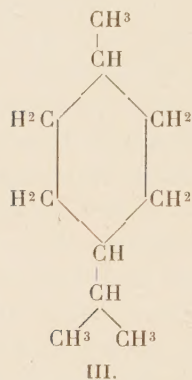
La méthode catalytique d'hydrogénation de MM. Sabatier et Senderens s'est montrée au contraire très féconde. D'une application générale, elle conduit, avec d'excellents rendements, aux composés tétrahydrogénés; mais elle est assez laborieuse lorsqu'on cherche à obtenir les composés perhydrogénés. Ceci résulte de l'instabilité de ces corps aux températures de production, et du fait que la réaction inverse s'accomplit avec une facilité particulière en faisant retour aux tétrahydrodérivés ou même aux corps aromatiques. La température optima d'hydrogénation étant peu élevée et l'écart des températures entre lesquelles les réactions inverses s'accomplissent étant très faible, ces causes font, par exemple, que la préparation de la perhydronaphtaline et des perhydronaphtols est très lente et très délicate.

Nomenclature. — La naphthaline étant représentée par le schéma I, le plus généralement adopté, le décahydure de naphthaline, composé hydroaromatique saturé correspondant, répondra au schéma II :



(¹) WREDEN, *Journal der russischen ch. Ges.*, t. VIII et IX, p. 149 et 183.

Il est logique de prendre ce corps comme tête de série et de lui appliquer les conventions habituelles de dénomination; de même qu'on nomme *menthane*, *camphane*, *pinane*, les composés hydroaromatiques saturés représentés par les schémas III, IV, V, de même, je nommerai *naphtane* le composé hydroaromatique saturé de la naphtaline (VI) :



Le terme non saturé, immédiatement inférieur, c'est-à-dire celui qui possède une double liaison, pourrait être désigné par *naphène*. Mais Markownikoff a appliqué le nom de naphènes aux carbures hexahydrobenzéniques, le nom de naphylènes aux carbures tétrahydrobenzéniques retirés des pétroles de Bakou. En conséquence, je désigne par *naphtanène*, terme qui ne saurait prêter à aucune confusion, le carbure non saturé immédiatement inférieur au naphthane.

Les termes moins saturés, c'est-à-dire ceux possédant deux et trois doubles liaisons, seront respectivement dénommés *naphtanediène*, *naphtanetriène*. L'emploi de la lettre Δ , suivie, comme il est convenu, de chiffres indiquant la place des doubles liaisons, précisera la dénomination. Ainsi le tétrahydrure de naphthaline (VII) sera le $\Delta_{5.7.9}$ naphtanetriène.

Les décahydronaphtols seront des naphtanols; les décahydronaphtylglycols, des naphtanediols; les décahydronaphtylamines, des naphtanamines.

Cette nomenclature a le grand avantage de permettre une désignation plus courte, non ambiguë, pour les composés hydroaromatiques dérivés de la naphthaline.

Plan. — L'hydrogénation directe de la naphthaline, par la méthode catalytique de MM. Sabatier et Senderens, conduit au naphtanetriène et au naphthane.

L'hydrogénation directe des naphtanols, par la même méthode, donne les naphtanols.

Par oxydation des naphtanols, on obtient les naphtanones, d'où dérivent les naphtanamines.

Par déshydratation des naphtanols, on prépare les naphtanènes qui conduisent aux naphtanediols.

L'étude des naphtanediols a amené l'observation d'une combinaison stable (*cis* + *cis-trans*) obtenue avec les isomères *cis* et *cis-trans*.

Je diviserai donc l'exposé de mon travail en deux Parties :

La première Partie comprendra l'étude de la série hydronaphtalénique, la deuxième aura pour objet l'étude de composés stables (*cis* + *cis-trans*) résultant de la combinaison équimoléculaire des composés isomériques *cis* et *cis-trans*.

Première Partie : Composés hydronaphtaléniques. — Chapitre I : Application de la méthode d'hydrogénation catalytique au nickel, à la préparation des hydrides de naphthaline; Chapitre II : Naphtane, naphtanènes, naphtanetriène; Chapitre III : Naphtanol- α , naphtantol- β ; Chapitre IV : Naphtanediols, naphtanetriènediols; Chapitre V : Naphtanone- α , naphtanone- β ; Chapitre VI : Naphtanamine- α , naphtanamine- β .

Deuxième Partie : Composés stables (*cis* + *cis-trans*). — Naphtanetriènediols; naphtanediols; orthocyclohexanediols; quinites; terpanediols.

CONCLUSIONS.

A propos de chacun de ces composés, je résumerai brièvement les travaux antérieurement publiés.

Ce travail a été exécuté dans le laboratoire de M. le professeur Jungfleisch, d'abord à l'École supérieure de Pharmacie, puis au Collège de France. A ce maître bienveillant, dont les conseils m'ont permis de mener à bien cette étude, je suis heureux d'adresser ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

APPLICATION DE LA MÉTHODE D'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE AU NICKEL A LA PRÉPARATION DES HYDRURES DE NAPHTALINE.

L'hydrogénation de la naphthaline et des naphtols a été réalisée d'après les indications générales données par MM. Sabatier et Senderens ⁽¹⁾ pour divers composés.

Pour le chauffage des tubes, j'ai indifféremment employé l'énergie électrique, ou le bain d'huile, aujourd'hui d'une pratique courante dans les laboratoires.

Dans ces derniers temps, j'ai utilisé de préférence un appareil construit sur les données de M. le professeur Jungfleisch, et dont les avantages sont réels.

Cet appareil consiste en un bloc de fonte dont la forme rappelle celle du bain d'huile antérieurement employé pour l'hydrogénation, mais de moindre dimension. La section transversale de ce bloc est une ellipse dont le grand axe a 16^{cm}, le petit axe 10^{cm}. Sa longueur est de 60^{cm}, son poids d'environ 45^{kg}. Il est perforé dans le sens longitudinal de quatre trous circulaires de 2^{cm},5 de diamètre; deux sont destinés à recevoir les tubes d'hydrogénation, le troisième un régulateur de température, le quatrième un thermomètre. Ce bloc est disposé sur un support, dans une position légèrement inclinée pour permettre l'écoulement des liquides. Le chauffage est réalisé au moyen d'une rampe à gaz de huit becs. Pour obvier au refroidissement par rayonnement, le bloc métallique est recou-

(1) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. IV, p. 433.

vert d'un matelas de laine de scories maintenu par une toile d'amiante.

La constance de la température du bloc est parfaite. La facilité du passage d'une température relativement basse à une autre beaucoup plus élevée, sans avoir à modifier rien d'autre que le réglage du régulateur, est très précieuse par rapport aux difficultés connues inhérentes à l'emploi d'un bain d'huile.

Ce bloc métallique rend journellement de grands services au laboratoire du Collège de France.

Hydrogénation de la naphthaline. — La naphthaline employée a été purifiée par le procédé de Lunge; on additionne le produit brut de 10 pour 100 d'acide sulfurique concentré et de 5 pour 100 de bioxyde de manganèse. Le mélange porté à la température du bain-marie est agité fréquemment. Au bout de 30 minutes, le tout est versé dans l'eau froide, le magma solide obtenu est lavé à plusieurs reprises à l'eau, puis soumis à la distillation dans un courant de vapeur d'eau. La naphthaline entraînée est reprise par l'alcool bouillant; par refroidissement la solution l'abandonne en cristaux blancs tout à fait purs, ne donnant pas de coloration rouge quand on les additionne à du protochlorure d'antimoine fondu.

L'hydrogénation complète de la naphthaline a été réalisée en deux étapes :

1^o Fixation de 4^{at} d'hydrogène avec production de naphtanetriène;

2^o Fixation sur ce dernier composé de 6^{at} d'hydrogène et formation de naphthane.

1^o *Préparation du naphtanetriène.* — Les tubes d'hydrogénation sont garnis de ponce granulée recouverte d'oxyde de nickel et sont disposés dans le bloc spécial. L'hydrogène est fourni par un appareil Deville modifié pouvant produire sans surveillance un dégagement régu-

lier et prolongé de gaz. Celui-ci est purifié par des lavages dans des solutions aqueuses acide et alcaline de permanganate de potassium, desséché par barbotage dans l'acide sulfurique, puis débarrassé de toute impureté par passage sur une colonne de cuivre chauffée à 300°. Le gaz pur est conduit dans un flacon cylindrique de 200^{cm} de capacité, muni d'une tubulure latérale s'adaptant au tube à nickel. Ce flacon, qui contient la naphthaline, est fermé par un bouchon percé de deux trous, destinés, l'un à un thermomètre, l'autre à un tube de verre d'un gros calibre laissant passer à frottement doux le tube d'amenée de l'hydrogène. Un joint en caoutchouc épais assure la jonction de ces derniers. En faisant glisser plus ou moins le tube d'arrivée du gaz, on fait barboter l'hydrogène dans la naphthaline liquéfiée; à la fin de l'opération, on le soulève doucement de façon à amener son extrémité au-dessus du carbure se solidifiant. L'appareil est ainsi maintenu dans une atmosphère d'hydrogène. Ce dispositif permet d'éviter toute introduction d'air, et par suite de conserver longtemps le nickel réduit en pleine activité.

La réduction de l'oxyde de nickel est effectuée à 280°. Pour l'hydrogénation, les tubes sont chauffés à 200°, la naphthaline à 150°, puis on fait barboter l'hydrogène dans le carbure. La vitesse du courant gazeux peut être assez grande, l'entraînement de la naphthaline est tel que l'hydrogène se trouve toujours en léger excès, ainsi qu'on peut le constater à l'extrémité de l'appareil.

La réaction s'effectue très facilement. Le liquide obtenu est presque totalement formé par le naphtanetriène.

2° *Préparation du naphthane.* — Pour préparer le naphthane, il est nécessaire d'utiliser du nickel au maximum d'activité, que l'on obtient par la réduction de son oxyde à la température la plus basse possible, c'est-à-dire vers 250°.

On peut partir de la naphthaline, mais il est préférable de soumettre à une nouvelle hydrogénation le naphtanetriène. Le liquide placé dans une ampoule à brome est introduit peu à peu dans le tube à nickel chauffé à 160°. L'écoulement doit être réglé de façon à employer 1^g de carbure par heure. Le courant d'hydrogène est extrêmement lent, on compte une bulle toutes les 2 secondes environ au laveur à acide sulfurique.

La constance de la température est un facteur très important pour la réussite de l'opération; au delà de 170°, la réaction ne s'accomplit plus, limitée qu'elle est par la réaction inverse de déshydrogénation. Ces équilibres d'hydrogénation ont été récemment étudiés à nouveau par MM. Padoa et Fabris (1). A une température inférieure à 150°, la perhydrogénation se produit encore, mais les rendements deviennent peu abondants.

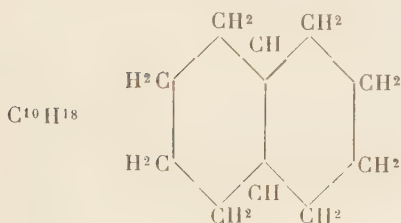
Malgré toutes les précautions prises, la production de naphthane est très limitée. D'abord, l'activité du nickel réduit diminue très rapidement et, au bout de peu de jours, le naphtanetriène passe non transformé. En outre, à la température relativement basse à laquelle on opère, le liquide s'accumule dans le tube, imprègne la surface du métal et interrompt son action catalytique. Il devient alors indispensable de préparer à nouveau du nickel très actif, lequel fournira pendant peu de temps du naphthane.

Étant donnée la facilité avec laquelle on obtient le naphtanetriène, la résistance que montre ce dernier à la saturation complète est tout à fait remarquable.

(1) PADOA et FABRIS, *Gazetta chimica italiana*, 1^{re} série, t. XXXIX, p. 327.

CHAPITRE II.

NAPHTANE.



Le liquide obtenu lors de l'hydrogénation répétée du naphtanetriène est soumis à des rectifications successives ayant pour but d'éliminer les parties les moins volatiles. On ne recueille que les portions passant à la distillation au-dessous de 195° . Ces dernières sont fractionnées à nouveau, les parties distillant vers 190° - 192° , fort riches en naphthane, sont purifiées par le procédé suivant : on met à profit la propriété que possèdent les dérivés non saturés de fournir des composés sulfonés. Le carbure est chauffé, au bain-marie, à 40° - 45° avec de l'acide sulfurique concentré. Le mélange est agité fréquemment, au bout de quelques heures et après refroidissement, il est additionné d'un grand volume d'eau et agité à plusieurs reprises. Après décantation et lavage du carbure surnageant avec une solution alcaline, le produit desséché est soumis à la distillation. Le naphthane distille à 187° - 188° .

Le naphthane (¹) constitue un liquide incolore, possédant une odeur agréable légèrement mentholée, ne rappelant nullement celle de la naphthaline. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble à chaud et à froid dans l'acide acétique ; il se dissout abondamment dans l'alcool, l'éther,

(¹) LEROUX, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 672.

le chloroforme. Sa densité à 0° est $D = 0,893$; à 20° , elle est $0,877$. Son indice de réfraction pour la raie D du sodium, est $n_D = 1,46$, ce qui donne, en appliquant la formule de Lorenz et Lorentz, la réfraction moléculaire $R_M = 43,71$; calculée, elle est $43,92$.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = $0,2401$; $\text{CO}^2 = 0,7638$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2866$;
 » = $0,3552$; » = $1,133$; » = $0,4205$;

soit, en centièmes :

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	pour $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$.
C.....	86,75	86,98	86,95
H.....	13,26	13,15	13,06

Le naphthane, contrairement aux composés non saturés ne s'altère pas à l'air; il présente du reste une résistance remarquable aux agents d'oxydation. Par agitation prolongée avec une solution concentrée et acide de permanganate de potassium, il a fourni uniquement de l'acide orthophtalique. Il se décompose sous l'action de la chaleur au rouge, surtout en présence de la chaux, en donnant de la naphthaline. Il ne se combine pas à l'acide picrique.

Action du chlore. — Le chlore réagit sur le naphthane assez facilement. Le carbure étant placé dans un barboteur de Cloëz, on fait passer un courant de chlore humide, assez lent pour éviter l'élévation de la température. Quand l'augmentation de poids indique la fixation d'un atome d'halogène, le courant gazeux est arrêté. Le produit de la réaction est agité avec une solution de carbonate de potassium, puis desséché, enfin soumis à des fractionnements successifs. Les parties passant à 112° - 115° sous 18^{mm} forment le *naphthane monochloré*



Ce dernier constitue un liquide incolore quand il vient d'être rectifié, mais se colorant très rapidement à la lumière.

Le naphthane monochloré est peu stable; distillé à la pression ordinaire, il se décompose en perdant de l'acide chlorhydrique.

Le dosage du chlore (Carius) a donné le résultat suivant :

$$\text{Substance} = 0,3412; \quad \text{AgCl} = 0,2833;$$

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{Cl}$.
Cl.....	20,45	20,58

Les produits de fractionnement moins volatils ont fourni un dérivé dichloré passant à 145° - 148° sous 18^{mm} .

Ce *naphthane dichloré*



forme un liquide s'altérant très rapidement.

Le dosage de chlore a donné le résultat suivant :

$$\text{Substance} = 0,462; \quad \text{AgCl} = 0,652;$$

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Cl}^2$.
Cl.....	34,90	34,30

Action du brome. — Le brome ne réagit pas sur le naphthane à la température ordinaire. A chaud et en opérant en tubes scellés, une partie du carbure est déshydrogénée, avec formation de dérivés bromés de la naphthaline.

En résumé, le naphthane se montre doué d'une grande stabilité; il présente essentiellement les propriétés d'un carbure hydroaromatique saturé.

NAPHTANÈNES.

Par perte d'une molécule d'eau, les naphtanols α et β conduisent aux naphtanènes



J'ai surtout étudié le composé provenant de la déshydratation du naphtanol- β ; je le désignerai provisoirement naphtanène- β ; son isomère préparé à partir du naphtanol- α étant désigné naphtanène- α .

NAPHTANÈNE- β .

Le naphtanène- β



est obtenu facilement en chauffant le naphtanol- β avec l'acide oxalique desséché, le chlorure de zinc, l'anhydride phosphorique, le bisulfate de potassium. Ce dernier composé est celui qui donne les meilleurs résultats.

Dans un ballon de 250^{cm}³, on introduit 50^g de naphtanol- β , puis 100^g de bisulfate de potassium récemment fondu et pulvérisé. Le ballon est surmonté d'une colonne à fractionner portant un thermomètre. On chauffe au bain d'huile, lentement d'abord, puis en augmentant progressivement jusqu'à ce que la température soit voisine de 200°.

Le naphtanène distille bientôt en entraînant de l'eau. En maintenant la température, la déshydratation se poursuit régulièrement. Pour les quantités indiquées, l'opération dure environ 30 minutes. Le produit de la réaction, recueilli, est dissous dans l'éther et agité ensuite avec une solution alcaline; puis, la liqueur éthérée est lavée à l'eau à plusieurs reprises, elle est desséchée par le sulfate de sodium anhydre, enfin distillée. Le résidu de la distillation constitue le carbure brut. Celui-ci est rectifié à

(1) LEROUX, *Comptes rendus*, t. CXL, p. 590.

la colonne; on ne retient que les portions bouillant au dessous de 192° . Pour éliminer des traces de naphtanol que, même après de nombreuses rectifications, retient toujours le carbure, il suffit de dissoudre le naphtanène dans de l'éther sec et de le laisser en contact, en refroidissant avec du sodium en fils. Après quelques heures, la solution est, par filtration, séparée du naphtanolate de sodium formé et de l'excès de métal; par distillation elle fournit un résidu qui, rectifié, donne le naphtanène- β pur.

Le naphtanène- β constitue un liquide très mobile, incolore, d'odeur rappelant un peu celle du naphthane. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide acétique, mais se dissout abondamment dans l'alcool, l'éther. A la longue il s'altère à l'air en jaunissant légèrement.

Il bout à 190° - 192° , sa densité à 0° est $D = 0,910$; à 13° , elle est $0,901$. Son indice de réfraction pour la raie D du sodium est $n_D = 1,491$, ce qui donne, en appliquant la formule de Lorenz et Lorentz, la réfraction moléculaire $R_M = 43,32$; calculée, elle est $43,52$.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance	= 0,3751;	CO ²	= 1,2094;	H ² O	= 0,3986;
»	= 0,3906;	»	= 1,2605;	»	= 0,418;

soit, en centièmes :

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	pour C ¹⁰ H ¹⁶ .
C	87,92	88,00	88,24
H	11,80	11,88	11,76

Le naphtanène ayant une liaison éthylnique possède les propriétés des composés non saturés. Il fixe le brome en produisant un dérivé dibromé; il se combine à l'acide hypoiodéux à l'état naissant; enfin, il s'unit directement aux acides organiques pour donner des éthers du naphtanol- β , suivant la réaction de MM. Bouchardat et Lafont, appliquée aux corps de la série terpénique. Dans le cas du

naphtanène- β , la production du formiate se réalise particulièrement bien, celle de l'acétate de naphtanol- β s'est, au contraire, montrée peu avantageuse.

Dibromonaphtane- β



Le brome réagit énergiquement sur le naphtanène- β ; la réaction doit être modérée par un fort refroidissement pour éviter la production de composés polymérisés incristallisables.

27^g de naphtanène- β sont dissous dans 150^{cm³} de chloroforme. La solution, maintenue dans un mélange réfrigérant, est additionnée, goutte à goutte, de 32^g de brome dilué dans 150^{cm³} de chloroforme. L'absorption de l'halogène est immédiate; on arrête l'opération lorsqu'une légère teinte jaunâtre indique que la réaction est terminée. Ceci ne se produit d'ailleurs qu'après utilisation presque totale de la quantité théorique de brome. La solution chloroformique, après lavage à l'eau légèrement sulfureuse, puis à l'eau, est distillée après dessiccation. Le résidu de la distillation se prend en une masse cristalline qui est purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

On obtient ainsi le dibromonaphtane- β . Il constitue des cristaux incolores, aiguillés, mais pouvant former de gros prismes par évaporation spontanée de leur solution dans l'éther de pétrole. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'acétone, l'éther de pétrole; très soluble dans l'éther et le chloroforme. Il fond à 85°.

Le dosage de brome (Carius) a donné le résultat suivant :

$$\text{Substance} = 0,3565; \quad \text{AgBr} = 0,4551;$$

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{Br}^2.$
Br	54,31	54,00

Le dibromonaphtane- β constitue l'éther dibromhydrique d'un glycol; traité, comme je l'indiquerai plus loin, par une solution aqueuse de potasse, il fournit le *cis*-naphtanediol- β ; par ébullition de sa solution acétique en présence d'acétate d'argent, il donne, après saponification des éthers formés, le *cis-trans*-naphtanediol- β , et une combinaison de ces deux glycols isomériques.

Les solutions alcooliques provenant de la purification du dibromonaphtane, mises à évaporer spontanément, abandonnent un produit huileux, qui, à la longue, cristallise partiellement. Les cristaux recueillis sont purifiés par cristallisation dans l'éther de pétrole. Ils forment un corps blanc beaucoup plus soluble dans les divers dissolvants que le dibromonaphtane- β précédent. Leur point de fusion est 41° .

Le composé ainsi obtenu est un isomère du dibromonaphtane- β ; il donne en effet à l'analyse le résultat suivant :

$$\text{Substance} = 0,423; \quad \text{Ag Br} = 0,5345;$$

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{Br}^2$.
Br	53,8	54,00

Dans le but de déterminer si l'on avait affaire ici à un éther dibromhydrique d'un glycol, quelques décigrammes de ce composé ont été traités : 1 $^{\circ}$ par une solution aqueuse potassique; 2 $^{\circ}$ par l'acétate d'argent en solution acétique.

Le premier traitement a fourni un corps huileux, entraînable à la distillation par la vapeur d'eau et présentant tous les caractères d'un carbure.

Le second traitement, après saponification par la potasse alcoolique, a donné un résidu qui, traité par l'éther de pétrole, abandonne quelques cristaux d'un corps

fusible à 138° et qui me paraissent identiques à ceux du *cis-trans*-naphtanediol- β fusible à 140°. Ces faits tendent à me faire considérer le dérivé bromé fusible à 41° comme le *cis-trans*-dibromonaphtane- β :

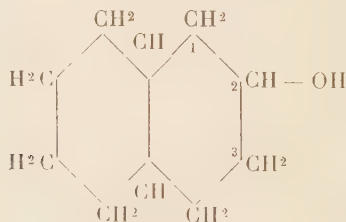
Éther formique du naphtanol- β . — Le naphtanène- β (12^e) traité par un léger excès d'acide formique cristallisable (6^e), en tubes scellés et à 175°, se combine en donnant l'éther formique du naphtanol- β . Après 12 heures de chauffe, le produit brut de la réaction, dissous dans l'éther, est lavé à l'eau, puis avec une solution de carbonate de potassium; enfin agité de nouveau avec de l'eau. Après décantation et dessiccation par le sulfate de sodium anhydre, l'éther est distillé; il reste dans le ballon le formiate de naphtanol- β , qui s'est formé par addition totale de l'acide formique au carbure



Le produit obtenu est rigoureusement identique à l'éther formique obtenu par éthérification directe du naphtanol- β étudié plus loin. Saponifié par la potasse alcoolique, il a fourni le naphtanol- β sans trace de l'isomère α .

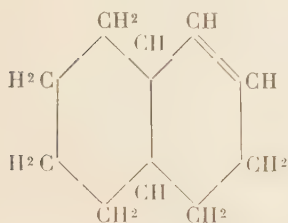
On peut tirer de ces faits quelques observations relatives à la constitution du naphtanène- β .

Considérons la formule (1) du naphtanol- β :

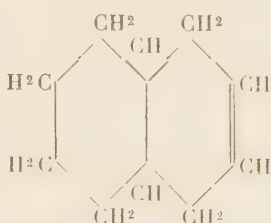


1.

et



II.



III.

La déshydratation avec production de naphtanène ne doit s'effectuer que suivant 1-2 ou 2-3.

Or, la production de l'éther formique aux dépens du naphtanène et la régénération du naphtanol- β sans trace de l'isomère α montre que la déshydratation s'est effectuée en 2-3 (III).

En effet, l'éthérification du carbure représenté en (II) conduirait aux formiates de naphtanol- α et β ; celle du carbure représenté en (III) ne peut produire que le formiate de naphtanol- β .

Dès maintenant, je considérerai le naphtanène- β comme le Δ_2 -naphtanène.

NAPHTANÈNE- α .

Le naphtanène- α



s'obtient comme son isomère par déshydratation du naphtanol- α . Ici encore les meilleurs rendements sont fournis par l'emploi du bisulfate de potassium.

16^g de naphtanol- β sont chauffés, comme il est indiqué plus haut, avec 30^g de bisulfate de potassium. Le produit de la réaction qui renferme toujours beaucoup de naphtanol- α (plus facilement entraînable que son isomère β) est purifié d'abord par plusieurs rectifications, puis,

(1) H. LÉROUX, *Comptes rendus*. t. CXLI, p. 953.

après dissolution dans l'éther sec, par contact prolongé avec du sodium en fils. Par filtration, la solution étherée est séparée du naphtanolate de sodium, puis distillée; le résidu de la distillation, rectifié, forme le carbure cherché.

Le naphtanène- α constitue un liquide mobile, s'altérant à l'air en jaunissant légèrement, bouillant à 190° - 192° , possédant comme son isomère une odeur rappelant celle du naphthane. Sa densité est, à 0° , $D = 0,921$; à 17° elle est $0,914$. Son indice de réfraction pour la raie D du sodium est $n_D = 1,499$, ce qui, en appliquant la formule de Lorenz et Lorentz, donne pour la réfraction moléculaire : $R_M = 43,71$; calculée, elle est $43,52$.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = $0,2243$; $CO^2 = 0,7255$; $H^2O = 0,2408$;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{16}$.
C.....	88,20	88,24
H.....	11,92	11,76

Les propriétés du naphtanène- α rappellent celles de son isomère β .

Dibromonaphtane- α .



Le naphtanène- α fixe le brome avec facilité. La réaction a lieu comme il est indiqué plus haut pour le composé β .

Le dibromonaphtane- α est purifié par des cristallisations dans l'alcool ou dans l'éther de pétrole. Il se présente en gros cristaux fusibles à 143° , c'est-à-dire beaucoup plus haut que le dibromonaphtane- β . Il est peu soluble dans l'alcool, dans l'acétone, la ligroïne; il se dissout abondamment dans l'éther et le chloroforme.

Le dosage du brome (Carius) a donné le résultat suivant :

Substance = $0,3272$; Ag Br = $0,419$;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{16}Br^2$.
Br	54,40	54,00

Ce dibromonaphtane- α est évidemment l'éther dibromhydrique d'un glycol ; mais la rareté de la matière première ne m'a pas permis d'en faire une étude plus approfondie.

NAPHTANETRIÈNE.

Le naphtanetriène



a été obtenu tout d'abord par MM. Sabatier et Senderens (¹) ; j'ai précisé au Chapitre précédent les conditions de sa formation.

Le liquide obtenu lors de l'hydrogénation de la naphthaline effectuée à 200° est presque totalement formé par le naphtanetriène. Il est rectifié à plusieurs reprises et les parties passant à 205°-206° sont recueillies.

Le naphtanetriène constitue un liquide incolore, possédant une odeur rappelant celle du carbure générateur, s'altérant à l'air en jaunissant rapidement. Sa densité à 0° est $D = 0,984$; à 20°, elle est 0,966. Son indice de réfraction pour la raie D du sodium est $n_D = 1,5402$, ce qui donne, en appliquant la formule de Lorenz et Lorentz, la réfraction moléculaire $R_M = 42,84$; calculée, elle est 42,74.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

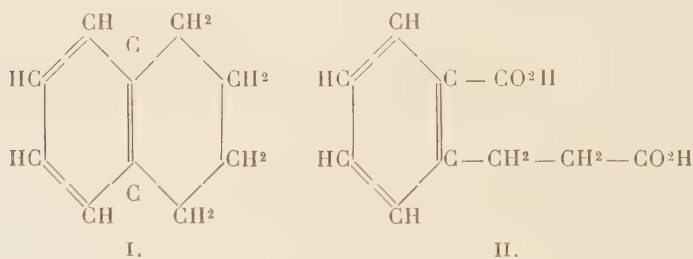
Substance =	0,376,	CO ² =	1,254,	H ² O =	0,308,
»	0,5058,	»	1,690,	»	0,4115 ;

soit, en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour $C^{10}H^{12}$.
	I.	II.	
C.....	90,96	91,11	90,91
H.....	9,10	9,04	9,09

(¹) SABATIER et SENDERENS, *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1287.

Deux tétrahydrures de naphthaline ont été décrits, un dérivé α obtenu par Beyer (¹), puis par Græbe et Guye (²), dans l'action à haute température du phosphore et de l'iode sur la naphthaline; un dérivé β préparé par Bamberger et Kitschef (³) en utilisant le sodium et l'alcool amylique comme agent d'hydrogénation. Si la constitution du premier composé ne semble pas établie, celle du second l'est avec certitude; en effet, il fournit par oxydation ménagée, l'acide hydrocinnamique-ortho-carbonique (schéma II); il doit être représenté par le schéma I :



Il constitue donc le $\Delta_{5.7.9}$ -naphtanetriène.

Pour identifier le carbure préparé par la méthode de Sabatier avec l'un des deux isomères précédents, j'ai oxydé ce carbure en suivant la technique de Bamberger (⁴):

10^g de ce composé sont mis en suspension dans l'eau acidulée par de l'acide sulfurique; puis on ajoute peu à peu et en agitant fréquemment 1^l de solution aqueuse de permanganate de potassium à 3 pour 100. La température est maintenue au voisinage de 10°. Le liquide résultant de l'oxydation est épuisé avec de l'éther, puis la solution éthérée est agitée avec une liqueur alcaline.

(¹) BEYER, *Lieb. Ann.*, t. CLV, p. 276.

(²) GRÆBE et GUYE, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XVI, p. 3026.

(³) BAMBERGER et KITSCHER, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXIII, p. 1561.

(⁴) BAMBERGER, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXIII, p. 1560.

La solution alcaline séparée est ensuite acidifiée par l'acide sulfurique, puis l'acide organique mis en liberté est extrait par l'éther. La solution étherée, desséchée par du sulfate de sodium anhydre, puis distillée, laisse un résidu solide assez coloré. Celui-ci est repris par l'eau et traité au noir animal ; après filtration, la solution est concentrée, elle abandonne alors des cristaux incolores fondant à 164° . L'acide hydrocinnamique-orthocarbonique fond à $165^{\circ},5$.

L'analyse du produit d'oxydation a donné les résultats suivants :

$$\text{Substance} = 0,231; \quad \text{CO}^2 = 0,522; \quad \text{H}^2\text{O} = 0,1098;$$

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^4$.
C.....	61,6	61,85
H.....	5,28	5,15

Une autre propriété permet de distinguer les deux tétrahydrures α et β . Ces derniers fournissent facilement des dérivés sulfonés dont les sels barytiques cristallisent, l'un hydraté à $1^{\text{mol}},5$ d'eau, l'autre anhydre.

Le monosulfonate de baryum du naphtanetriène a été obtenu en traitant le carbure à la température de 40° , par 3 parties d'acide sulfurique concentré. Après quelques heures, la liqueur refroidie est neutralisée par du carbonate de baryum et la solution portée à l'ébullition est filtrée. Le sulfonate de baryum du naphtanetriène se dépose par refroidissement. Il se présente en aiguilles soyeuses.

0,897 de ce produit, exposées dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique pendant 12 heures, puis à l'étuve à 105° , n'ont accusé aucune perte de poids.

Il résulte de ces faits : formation d'acide hydrocinnamique-orthocarbonique par oxydation ; production de

monosulfonate de baryum anhydre, que le tétrahydrure de naphthaline préparé par la méthode de MM. Sabatier et Senderens, est identique au composé de Bamberger et Kitschef. Il constitue donc le $\Delta_{5.7.9}$ -naphtanetriène.

Ces résultats montrent que dans le cas d'un noyau bicyclique comme l'est celui de la naphthaline, l'hydrogénation porte tout d'abord sur l'un des anneaux, dont la saturation complète précède toujours celle de l'autre partie de la molécule, qui subit, beaucoup plus difficilement d'ailleurs, l'hydrogénation.

Action du chlore sur le naphtanetriène. — Si l'on fait passer un courant de chlore humide dans le naphtanetriène, la combinaison s'effectue rapidement. Il est bon d'utiliser un excès de carbure, de refroidir énergiquement et de se placer à la lumière diffuse. Le courant d'halogène est maintenu jusqu'à ce que l'augmentation de poids indique que la moitié du carbure est transformé. Le produit de la réaction est agité avec une solution de carbonate de sodium, puis soumis à la distillation avec la vapeur d'eau. Le naphtanetriène non combiné est d'abord entraîné et est ainsi pour la plus grande partie séparé du dérivé chloré. Ce dernier est purifié par distillation dans le vide. La partie bouillant à 121° - 124° sous 15^{mm} forme le *naphtanetriène monochloré*



Ce composé distille à la pression ordinaire en perdant de l'acide chlorhydrique. Incolore quand il vient d'être rectifié, il se colore très rapidement à l'air. Il résiste aux méthodes de saponification ordinaires et présente une difficulté particulière à s'unir au magnésium; expériences tentées dans le but d'établir sa constitution.

Le dosage du chlore a donné le résultat suivant :

$$\text{Substance} = 0,389; \quad \text{AgCl} = 0,331;$$

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{11}Cl$.
Cl.....	21,02	21,3

Action du brome sur le naphtanetriène. — Le brome réagit violemment avec dégagement d'acide bromhydrique. 26^g de carbure sont dissous dans 150^{cm³} de chloroforme ; à la solution refroidie dans un mélange réfrigérant, on ajoute peu à peu 32^g de brome. Après distillation du chloroforme, le produit de la réaction est lavé à l'eau alcaline et soumis à la distillation avec la vapeur d'eau ; les substances entraînées cristallisent partiellement.

Le liquide séparé des cristaux est le *naphtanetriène monobromé*



il est rectifié par distillation. Il constitue un liquide bouillant à 145°-147° sous 21^{mm}. A la pression ordinaire, il distille vers 250° en se décomposant. Il est extrêmement altérable et se colore fortement peu de temps après sa rectification.

Le dosage du brome (Carius) a donné le résultat suivant :

$$\text{Substance} = 0,3298; \quad \text{Ag Br} = 0,2883;$$

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{11}Br$.
Br.....	37,3	37,9

Les cristaux recueillis comme il a été indiqué plus haut sont purifiés par dissolution dans l'éther et précipitation par la ligroïne ; en évaporant lentement leur solution dans l'acétone, on obtient de superbes prismes fondant à 112°, constituant la *bromhydrine d'un naphtanetriènediol* :



L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,3144; Ag Br = 0,2588;
 » = 0,3176; » = 0,2616;

soit, en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{10}H^{11}BrO$.
Br	35,04	35,05	35,24

Malgré une différence de 6° dans le point de fusion, ce produit doit être considéré comme identique à la bromhydrine obtenue par Bamberger et Lodter ⁽¹⁾ dans l'action de l'acide bromhydrique sur l'oxyde d'éthylène correspondant. Traité à l'ébullition par la potasse aqueuse, il a fourni le *cis*-glycol fusible à 135°, dont il sera parlé plus loin.

Cette bromhydrine se forme vraisemblablement par saponification partielle du naphtanetriène dibromé



produit direct de l'action du brome, mais qui n'a pu être isolé dans cette préparation.

CHAPITRE III.

NAPHTANOLS.

Les naphtols α et β peuvent, par hydrogénation, fixer jusqu'à 10^{at} d'hydrogène pour former les naphtanols ou décahydronaphtols. Cette saturation complète ayant pour résultat la transformation de la fonction phénolique, en fonction alcool secondaire, est difficile à réaliser.

Pour y arriver, il est indispensable d'utiliser un agent catalytique très actif. Toutefois, avec le nickel récemment préparé, au maximum d'activité, la réaction va trop loin :

(¹) BAMBERGER et LODTER, *Lieb. Ann.*, t. CLXXXVIII, p. 74.

il y a déshydratation et formation de carbure; c'est ce que l'on constate toujours au début de l'hydrogénation des naphhtols. Mais au bout de quelques jours, l'activité du métal diminue progressivement jusqu'au point recherché.

D'autre part, la transformation de l'alcool secondaire en cétone correspondante, si facile avec le cuivre réduit, s'effectue cependant aussi avec le nickel. Il résulte de ces faits que le produit de la réaction est en définitive fort complexe.

L'hydrogénation des naphhtols a été réalisée progressivement en deux étapes.

1° *Hydrogénation incomplète*, effectuée à 170°. On obtient un produit liquide qui n'a pas été étudié et qui est probablement un mélange de tétrahydronaphhtols et de composés cétoniques.

Pour l'introduction des naphhtols dans les tubes renfermant le nickel, on emploie des petites nacelles métalliques pouvant contenir 10^g de naphhtol fondu, et qui sont disposées à la partie supérieure des tubes. On peut ainsi introduire par fractions jusqu'à 40^g de naphhtol dans une journée.

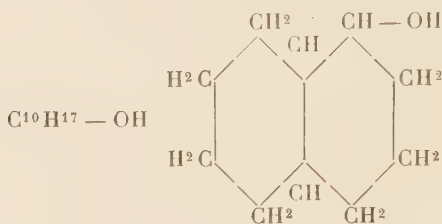
2° *Hydrogénation totale*. — Pour effectuer la perhydrogénation, il faut opérer sur le mélange complexe obtenu dans la première phase, et hydrogéner à 135° dans le cas du composé α , à 150° dans le cas du composé β .

Le liquide est placé dans une petite ampoule à brome, et le débit est réglé à raison d'une dizaine de grammes par jour. La vitesse du courant d'hydrogène doit être très faible.

Dans ces conditions, le produit recueilli cristallise partiellement, spontanément ou par amorçage: les cristaux sont séparés, la partie liquide est soumise à nouveau à l'hydrogénation.

La quantité de naphhtanol obtenue est toujours très faible, particulièrement pour le composé α . Les dérivés α

sont en effet beaucoup plus faciles à entraîner que les isomères β , et la température basse à laquelle on est obligé d'opérer favorise l'accumulation du liquide qui, baignant le nickel, entrave par suite son action catalytique.

NAPHTANOL- α .

Le produit brut cristallisé, obtenu par hydrogénation du naphtol- α , est purifié par plusieurs cristallisations, soit dans l'éther de pétrole, soit dans l'acétone.

Le naphptanol- α ainsi obtenu constitue des aiguilles incolores très fines. Par évaporation spontanée de sa solution dans la ligroïne, on peut l'obtenir en très beaux cristaux. Il est peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans les dissolvants organiques usuels. Il fond à 62° et distille à la pression ordinaire vers 240° en se déshydratant partiellement; il passe à 109° sous 14^{mm} . Il est très facilement entraînable à la distillation avec la vapeur d'eau.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance	= 0,3322;	CO_2	= 0,9452;	H_2O	= 0,3515;
»	= 0,2320;	»	= 0,6626;	»	= 0,2496;

soit, en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour $C^{10}H^{18}O$.
	I.	II.	
C	77,60	77,88	77,92
H	11,75	11,95	11,68

Le naphptanol- α est un alcool secondaire; par oxydation,

il est transformé en cétone correspondante ; il se d'hydrate facilement quand on le chauffe vers son point d'ébullition, et surtout en présence d'un agent de déshydratation, en donnant le naphtanène- α décrit plus haut. Il s'unit au sodium en donnant un naphtanolate de sodium gélatineux.

M. Ipatiew ⁽¹⁾, qui a réalisé l'hydrogénation d'un grand nombre de substances en utilisant l'hydrogène sous pression, et prenant comme catalyseur tantôt un métal (nickel, fer), tantôt un oxyde, a obtenu un naphtanol- α fusible à 57°, c'est-à-dire fondant 5° plus bas que le produit décrit par moi 2 ans auparavant ⁽²⁾.

Éther acétique du naphtanol- α :



— L'éther acétique du naphtanol- α s'obtient en chauffant à l'ébullition et en présence d'acétate de sodium fondu, le naphtanol- α dissous dans l'anhydride acétique. Après quelques heures d'ébullition, on précipite par l'eau le produit de la réaction ; l'éther acétique du naphtanol- α qui surnage est dissous dans l'éther et la solution étherée lavée à plusieurs reprises à l'eau, puis avec une solution de soude diluée. Après un nouveau lavage à l'eau, la solution étherée est desséchée, puis distillée. Le résidu, qui constitue l'acétate de naphtanyle- α , est purifié par distillation sous pression réduite.

Ce composé est un liquide assez mobile, incolore, bouillant à 127° sous 18^{mm}, possédant une odeur agréable de fruit. Distillé à la pression ordinaire, il se décompose partiellement.

L'analyse a donné les résultats suivants :

$$\text{Substance} = 0,308; \quad \text{CO}^2 = 0,827; \quad \text{H}^2\text{O} = 0,288\frac{1}{2};$$

(1) IPATIEW, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XL, 1907, p. 1288.

(2) LEROUX, *Comptes rendus*, t. CXLI, 1905, p. 953.

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{20}O^2$.
C	73,21	73,46
H	10,40	10,20

Éther benzoïque du naphthanol- α :



— Cet éther s'obtient quand on chauffe, pendant 12 heures en tubes scellés à 172°, le naphthanol- α , avec un excès d'anhydride benzoïque. Le produit obtenu, laissé en contact, à froid, durant plusieurs jours, avec une solution alcaline, est alors dissous dans l'éther. Après des lavages répétés, d'abord avec de l'eau alcaline, puis avec de l'eau, la solution étherée est desséchée, puis distillée. Le résidu qui constitue le benzoate de naphtanyle- α est purifié par des cristallisations successives dans l'alcool éthylique.

Il se présente alors en fines lamelles fusibles à 68° ; il est insoluble dans l'eau, mais se dissout abondamment dans l'éther, le chloroforme. Il ne possède pas d'odeur appréciable.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,2914 ; CO^2 = 0,8395 ; H^2O = 0,2193 ;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{17}H^{22}O^2$.
C	78,56	79,06
H	8,36	8,52

Uréthane phénylique du naphthanol- α :



— Ce composé se forme quand on ajoute 2^g,50 d'isocyanate de phényle à une solution de 3^g,50 de naphthanol- α

dissous dans l'éther de pétrole bien sec. Après avoir laissé quelques instants le mélange au bain-marie, l'éther de pétrole est distillé et le résidu repris à chaud par l'alcool éthylique. La solution, par refroidissement, laisse déposer le phényluréthane du naphtanol- α .

Il se présente en fines aiguilles, fusibles à 172° ; il est très soluble, à chaud, dans l'alcool, l'acétone; peu soluble dans l'éther de pétrole.

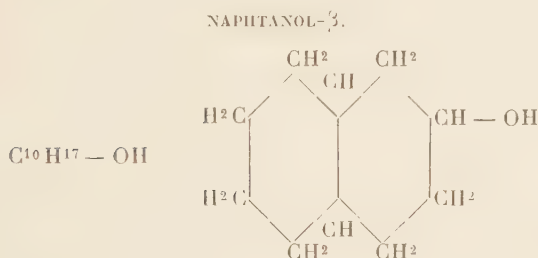
Le dosage d'azote a donné le résultat suivant :

Substance = 0,3334; volume d'azote = $15\text{cm}^3,6$;

Température = 13° ; pression barométrique = 741^{mm} ;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{23}\text{O}^2\text{N}$.
N.....	5,34	5,13



Le naphtanol- β , produit ultime de l'hydrogénation du naphthol- β , est plus facile à obtenir que son isomère. L'hydrogénation, pratiquée comme je l'ai indiqué, fournit le naphtanol- β , cristallisé dans un liquide contenant les composés moins hydrogénés et des dérivés cétoniques. Les cristaux recueillis fournissent, après plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole, le naphtanol- β pur.

Ainsi obtenu, ce composé se présente en aiguilles incolores, fusibles à 75° . Il est peu soluble dans l'eau; il se dissout facilement dans l'alcool, la benzine, l'éther

acétique, la ligroïne. Par évaporation spontanée de sa solution dans ces deux derniers dissolvants, il se dépose en très beaux prismes.

Il distille à la pression ordinaire, à 238° , sans se décomposer; il passe à 112° sous 14^{mm} ; il est entraîné à la distillation avec la vapeur d'eau.

Chauffé en présence d'un déshydratant tel que l'anhydride phosphorique, le chlorure de zinc, le bisulfate de potassium, il perd une molécule d'eau en donnant le naphtanène- β . En solution dans l'éther sec, il se combine facilement au sodium en formant le naphtanolate de sodium. Par oxydation, il fournit l'acétone correspondante.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,2932; CO^2 = 0,8376; H^2O = 0,3065;
 » = 0,2505; » = 0,7141; » = 0,269;

soit, en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$.
	I.	II.	
C	77,90	77,73	77,92
H	11,62	11,93	11,68

M. Ipatiew, en hydrogénant le naphtol- β sous forte pression d'hydrogène, en présence d'oxyde de nickel, a obtenu le naphtanol- β qu'il décrit comme fusible à 100° ⁽¹⁾, c'est-à-dire 25° plus haut que le composé étudié par moi, longtemps auparavant ⁽²⁾.

Éther formique du naphtanol- β :



— Cet éther se forme directement quand on traite à froid le naphtanol- β par l'acide formique cristallisable.

(¹) IPATIEW, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XL, 1907, p. 1281.

(²) LEROUX, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 590.

12^g de naphtanol- β sont placés dans un flacon bien sec et additionnés d'un excès d'acide formique. La dissolution s'effectue immédiatement. Après quelques heures, le liquide d'abord limpide se trouble légèrement, le formiate étant peu soluble dans l'acide formique. En maintenant les corps en contact pendant 24 heures, et en agitant fréquemment, la réaction est achevée. Son produit est précipité par l'eau et dissous dans l'éther; la solution étherée est agitée avec de l'eau distillée tant que les eaux de lavage manifestent une réaction acide. Après dessiccation par le sulfate de sodium anhydre, elle est distillée. Le résidu forme l'éther cherché.

Le formiate de naphtanyle- β constitue un liquide mobile, incolore, distillant à 126° sous 20^{mm}. Il distille au-dessus de 245° à la pression ordinaire en se décomposant. Il possède une odeur assez agréable rappelant celle du géranjol. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,179; $\text{CO}^2 = 0,4735$; $\text{H}^2\text{O} = 0,163$;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{18}\text{O}^2$.
C.	72,12	72,50
H.	10,11	9,88

L'éther formique de naphtanol- β a aussi été obtenu par fixation directe de l'acide formique au naphtanène- β (p. 18).

Éther acétique du naphtanol- β :



— Ce composé s'obtient en chauffant à l'ébullition et en présence d'acétate de sodium fondu le naphtanol- β dissous

dans l'anhydride acétique. Le produit de la réaction est lavé d'abord à l'eau alcaline, puis à l'eau, et en se plaçant dans les conditions indiquées pour la préparation de son isomère, on isole l'acétate de naphtanyle- β .

Il constitue un liquide incolore, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide acétique; se dissolvant facilement dans l'alcool, la benzine. Il possède une odeur assez agréable.

L'acétate de naphtanyle- β bout à 250° à la pression ordinaire; il distille à 120° sous 12^{mm}.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,2857; CO^2 = 0,7691; H^2O = 0,2629;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}^2$.
C	73,41	73,46
H	10,22	10,20

Éther benzoïque du naphtanol- β :



— Ce composé se forme dans l'action du chlorure de benzoyle, sur le naphtanol- β en présence de pyridine.

10^g de naphtanol- β dissous dans 50^{cm} de benzine bien sèche sont additionnés de 10^g de pyridine, puis de 15^g de chlorure de benzoyle. Le mélange est maintenu à l'ébullition pendant 1 heure; la benzine est alors chassée par distillation et le résidu est dissous dans l'éther. La solution étherée est lavée à plusieurs reprises avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, puis avec de l'eau; enfin, mise en contact pendant quelque temps avec une solution de carbonate de potassium et agitée fréquemment. On termine par un dernier lavage à l'eau, puis, après dessiccation sur du sulfate de sodium anhydre, l'éther est dis-

tillé. Le résidu constitue le benzoate de naphtanyle- β . Il est purifié par des cristallisations successives dans l'acétone.

Ainsi obtenu, il se présente en aiguilles fines. Si, à une solution acétonique, on ajoute de l'eau jusqu'à commencement de trouble, puis quelques gouttes d'acétone pour redissoudre le précipité formé, on obtient, en abandonnant le tout à l'évaporation spontanée, de gros prismes bien définis.

L'éther benzoïque du naphtanol- β est peu soluble dans l'alcool, l'éther acétique; son meilleur dissolvant est l'acétone. Il fond à 48° .

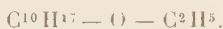
L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,186; $\text{CO}^2 = 0,538$; $\text{H}^2\text{O} = 0,144$;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{22}\text{O}^2$.
C.	78,88	79,06
H.	8,60	8,52

Éther éthylique du naphtanol- β :



— Cet éther oxyde du naphtanol- β s'obtient dans l'action de l'iodure d'éthyle sur le β -naphtanolate de sodium.

Pour préparer le β -naphtanolate de sodium, il faut utiliser le sodium en poussière fine, obtenu en agitant le métal fondu en présence de toluène chaud. Dans le toluène refroidi, renfermant le métal pulvérisé, on ajoute le naphtanol- β . Une réaction vive se déclare immédiatement, mais elle s'arrête bientôt par suite de l'adhérence au sodium du dérivé sodé et de la production d'une enveloppe d'hydrogène autour de chaque grain de métal. En agitant fréquemment, et en produisant une légère dépression

dans le récipient on arrive cependant à transformer totalement le naphtanol en dérivé sodé.

Le naphtanolate de sodium, mis en suspension dans le toluène, est séparé du métal non attaqué et traité, dans un ballon relié à un réfrigérant à reflux, par l'iodure d'éthyle pris en excès. On maintient le mélange, pendant 1 heure, au-dessus d'un bain-marie bouillant. L'iodure de sodium formé est séparé après refroidissement, puis le toluène est distillé. Le résidu constitue l'éther-oxyde cherché. Celui-ci est purifié par distillation dans le vide.

L'éther éthylique du naphtanol- β constitue un liquide incolore, distillant à 100° – 102° sous 12^{mm} , insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. Il possède une odeur agréable rappelant celle du néroli.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,263; CO^2 = 0,7653; H^2O = 0,2788;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}$.
C.....	79,35	79,12
H.....	11,78	12,08

Uréthane phénylique du naphtanol- β :



— Ce composé se forme facilement quand on mélange le naphtanol- β avec la quantité théorique d'isocyanate de phényle. La réaction est instantanée. Le produit obtenu, soumis à des cristallisations répétées dans l'éther de pétrole, fournit des aiguilles blanches très fines qui constituent l'uréthane cherché.

Celui-ci fond à 165° et se sublime dès 160° ; ses meilleurs dissolvants sont l'alcool, l'acétone, le chloroforme.

Le dosage d'azote a donné le résultat suivant :

Substance = 0,308; volume d'azote = 14^{cm³};
Température = 20°; pression barométrique = 768^{mm};

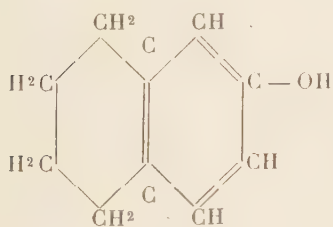
soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ²³ O ² N.
N.....	5,21	5,13

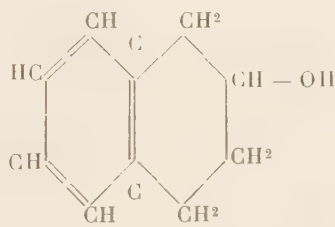
L'étude des naphtanols α et β montre que, lors de l'hydrogénation au moyen du nickel, les deux naphtol- α se comportent de façon identique, se transformant en composés hydroaromatiques saturés possédant une fonction alcoolique secondaire.

Il est intéressant de rappeler que, dans l'hydrogénation par le sodium et l'alcool amylique, Bamberger (1) obtint les dérivés tétrahydrogénés: pour le naphtol- β , la fixation de l'hydrogène s'effectuant tantôt sur le noyau non fonctionnel, produisant un corps à fonction phénolique (I), l'ar. tétrahydronaphtol- β ; tantôt sur la seconde partie de la molécule, formant un composé alcoolique (II), l'ac. tétrahydronaphtol- β .

Avec le naphtol- α , Bamberger (2) obtint un seul composé hydroaromatique à fonction phénolique: l'ar. tétrahydronaphtol- α (III)



I.
Hydruire aromatique
avec fonction phénolique.

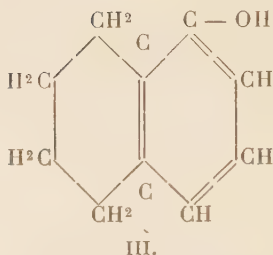


II.
Hydruire alicyclique
avec fonction aliphatique.

(1) BAMBERGER, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXIII, p. 197 et 204.

(2) BAMBERGER, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXIII, p. 215.

et



Hydrure aromatique
avec fonction phénolique.

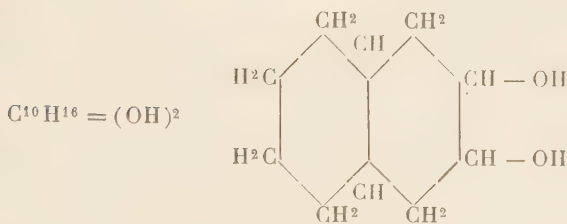
La résistance à l'hydrogénation du groupement phénolique dans le cas du naphtol- α est donc surmontée par l'application de la méthode d'hydrogénation catalytique. Toutefois, on n'obtient pas avec une égale facilité, les composés hydroaromatiques saturés correspondant à chacun des deux naphtols isomériques.

CHAPITRE IV.

NAPHTANEDIOLS.

Les naphtanediols ont été préparés à partir du dibromonaphtane. La saponification de ce dérivé dibromé par la potasse aqueuse conduit au *cis*-naphtanediol- β ; le traitement de ce même composé par l'acétate d'argent en milieu acétique produit, après saponification des éthers formés, le *cis-trans*-naphtanediol, et une combinaison stable de ces deux glycols.

Cis-NAPHTANEDIOL- β .



10^g de dibromonaphtane- β , placés dans un ballon relié à un condenseur à reflux, sont additionnés de 200^{cm}³ d'une solution aqueuse de potasse à 2 pour 100. Après une ébullition de plusieurs jours, lorsque le produit huileux a disparu, l'opération est arrêtée. La solution aqueuse, d'abord concentrée par distillation sous pression réduite, est sursaturée d'un grand excès de carbonate de potassium et épuisée ensuite un grand nombre de fois par l'éther.

La solution étherée, desséchée, puis distillée, laisse comme résidu le *cis*-naphtanediol presque pur. Celui-ci est purifié par des cristallisations dans le benzène.

Le *cis*-naphtanediol (¹) se présente en aiguilles fines, fusibles à 160°; par évaporation spontanée d'une solution alcoolique, il se dépose en tablettes polygonales nettement définies. Il est peu soluble dans l'eau à froid, dans l'éther, la benzine, la ligroïne. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther acétique. Il n'est pas entraîné à la distillation avec la vapeur d'eau.

Ce naphtanediol doit être considéré comme l'isomère *cis*, parce qu'il a été obtenu par hydratation de son éther oxyde interne, dérivé lui-même de l'iodhydrine, comme il sera indiqué plus loin.

(¹) H. LEROUX, *Comptes rendus*, t. CXLVIII, p. 1614.

*⁽¹⁾ L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,1982; $\text{CO}^2 = 0,510$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1903$;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^2$.
C.....	70,67	70,58
H.....	10,66	10,58

Éther diacétique du cis-naphtanediol- β :



— Ce composé est obtenu dans l'action de l'anhydride acétique sur le glycol en présence de pyridine.

2^g de *cis*-naphtanediol- β , dissous dans 50^{cm}³ de benzine bien sèche, sont additionnés de 3^g de pyridine et de 2^g d'anhydride acétique. Le mélange est porté à l'ébullition pendant 2 heures, puis la benzine est distillée. Le résidu est dissous dans l'éther; la solution étherée est agitée à plusieurs reprises avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, puis finalement lavée avec de l'eau; après dessiccation par le sulfate de sodium anhydre, elle est distillée. Le résidu de la distillation est constitué par l'éther diacétique du naphtanediol- β . Celui-ci est purifié par des cristallisations dans l'éther de pétrole.

Il se présente en fines aiguilles fusibles à 85°. Par évaporation spontanée de sa solution dans la ligroïne, il se sépare en très beaux cristaux. Il est très soluble dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, l'éther acétique.

* L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,164; $\text{CO}^2 = 0,3985$; $\text{H}^2\text{O} = 0,129$;

(¹) Les combustions marquées d'un astérisque ont été effectuées par la méthode électrothermique Breteau et Leroux (*Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. III, p. 15).

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{22}O^4$.
C	66,26	66,14
H	8,73	8,66

Diphényluréthane du cis-naphtanediol-β :



— Le diphényluréthane se forme quand on chauffe le glycol en solution dans la benzine, avec un léger excès d'isocyanate de phényle. Le produit solide, obtenu après distillation de la benzine, est maintenu à 100° jusqu'à disparition d'odeur piquante. On reprend alors la masse par l'alcool chaud. Par concentration de la liqueur alcoolique, l'uréthane cristallise.

Il se présente en fines aiguilles fusibles à 195°; il est très soluble dans le chloroforme, l'alcool, l'acide acétique.

Le dosage d'azote (Kjeldahl) a donné le résultat suivant :

$$\text{Substance} = 0,210;$$

$$\text{Acide sulfurique } \frac{N}{10} \text{ neutralisé (virage au lutéol)} = 10^{cm^3};$$

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{24}H^{28}N^2O^4$.
N	6,66	6,86

Iodhydrine du naphtanediol-β :



— L'iodhydrine a été obtenue, par l'action de l'acide

hypoiodeux naissant sur le naphtanène- β , suivant la technique indiquée par M. Bougault (1) :



13^g de naphtanène- β , dissous dans 60^{cm} d'éther, sont additionnés de 2^g d'eau environ, de 11^g d'oxyde jaune de mercure fraîchement préparé, puis, peu à peu en agitant, de 25^g d'iode. Après absorption de l'iode, la liqueur légèrement colorée est séparée de l'iodure de mercure formé, puis agitée avec une solution concentrée d'iodure de potassium, enfin agitée avec de l'eau. La solution étherée, séchée par contact avec du sulfate de sodium anhydre, est distillée; le résidu est repris par l'éther de pétrole bouillant, qui, par refroidissement, abandonne l'iodhydrine cristallisée.

Obtenue par refroidissement de sa solution dans l'éther de pétrole bouillant, elle forme de petites aiguilles fines, fusibles à 70°; obtenue par évaporation spontanée d'une solution dans le même dissolvant, elle se présente en petits cristaux prismatiques bien définis. Elle est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Exposée à la lumière, elle se colore à la longue; placée dans l'obscurité, elle se conserve sans altération.

Le dosage de l'iode a donné le résultat suivant :

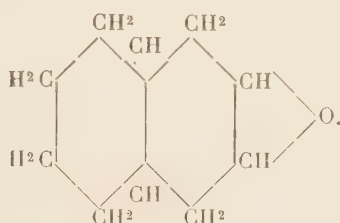
$$\text{Substance} = 0,421; \quad \text{AgI} = 0,3499;$$

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{OI}$.
I.....	44,92	45,20

Par ébullition avec une solution aqueuse potassique, l'iodhydrine a fourni le *cis*-naphtanediol- β , fusible à 160°.

(1) BOUGAULT, *Thèse de Doctorat* (Faculté des Sciences, Paris, 1902).

Éther-oxyde interne du naphtanediol-β :

— On prépare ce composé en faisant agir les alcalis sur l'iodhydrine précédente. La préparation peut être réalisée par l'un des deux procédés suivants :

1^o A 10^g d'iodhydrine dissous dans 50^{cm}³ d'alcool, on ajoute peu à peu, et en refroidissant, une solution alcoolique de potasse, de façon à maintenir l'alcalinité du milieu. 3^g de potasse sont nécessaires pour atteindre ce résultat. Dès que l'alcalinité persiste, on abandonne le tout quelques heures à la température ordinaire, puis, après neutralisation par l'acide acétique, l'alcool est distillé. Le résidu est repris par l'éther; après distillation du dissolvant, on a comme résidu l'éther-oxyde interne cherché.

Les rendements obtenus par cette technique ne sont pas très satisfaisants, à cause de l'élévation de la température qui provoque vraisemblablement une élimination d'acide iodhydrique aux dépens de la molécule d'iodhydrine; j'ai obtenu de meilleurs résultats par l'action de la potasse finement pulvérisée sur l'iodhydrine en solution dans l'éther sec.

2^o 10^g d'iodhydrine sont dissous dans l'éther sec; au liquide refroidi, on ajoute 3^g de potasse récemment fondue et pulvérisée. La réaction est provoquée par des agitations répétées pendant 2 jours. Au bout de ce temps, la liqueur étherée est isolée, puis distillée. La portion bouillant à 225° constitue l'éther-oxyde du naphtanediol-β.

un condenseur à reflux sont dissous dans 150^{cm³} d'acide acétique cristallisable et additionnés de 35^g d'acétate d'argent. Le mélange, d'abord maintenu à une douce température pendant 30 minutes, est alors porté à l'ébullition. Au bout de 1 heure l'opération est arrêtée, le bromure d'argent formé est séparé par filtration, et la solution obtenue est additionnée d'un grand volume d'eau. Le liquide huileux surnageant la couche aqueuse est dissous dans l'éther. La solution étherée est lavée avec de l'eau, puis avec de l'eau alcaline, enfin de nouveau avec de l'eau. Soumise à la distillation, elle laisse comme résidu un produit huileux (environ 10^g) formé par un mélange de diacétates de glycols.

La saponification de ces diacétates est effectuée par ébullition de leur solution alcoolique en présence d'un léger excès de soude (4^g). Après 30 minutes d'ébullition, l'excès d'alcali est neutralisé par le gaz carbonique. La liqueur alcoolique, débarrassée, par filtration, du carbonate de sodium précipité, est distillée. Le résidu de la distillation est épuisé par le chloroforme; par évaporation, la solution chloroformique abandonne un composé blanc, cristallin fusible à 120°. Ce composé, soumis à des cristallisations dans la benzine, se sépare en deux substances, l'une moins soluble et fusible à 141°, l'autre plus soluble et fusible à 125°.

Le premier composé est le *cis-trans*-naphtanediol- β , le second le (*cis* + *cis-trans*)-naphtanediol- β .

Le *cis-trans*-naphtanediol- β , obtenu par refroidissement de sa solution alcoolique, se présente en fines aiguilles fusibles à 141°; par évaporation spontanée de sa solution acétonique, il se dépose en longs prismes. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, le chloroforme; fort peu soluble dans la benzine, l'éther, la ligroïne. Il n'est pas entraînable à la distillation avec la vapeur d'eau.

* L'analyse a fourni les résultats suivants :

Substance = 0,1965; $\text{CO}^2 = 0,5072$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1892$;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^2$.
C	70,38	70,58
H.	10,69	10,58

Éther diacétique du cis-trans-naphtanediol- β :



— Cet éther est préparé par l'action de l'anhydride acétique sur le glycol, en présence de pyridine, en suivant la technique indiquée pour la préparation de l'isomère *cis*.

Il constitue un liquide visqueux, sans odeur appréciable, distillant à 152° sous 18^{mm}. Assez soluble dans l'alcool et l'éther, il se dissout fort peu dans l'éther de pétrole.

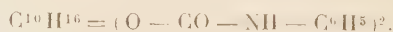
* L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,189; $\text{CO}^2 = 0,460$; $\text{H}^2\text{O} = 0,149$;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{O}^4$.
C.	66,37	66,14
H.	8,76	8,66

Diphényluréthane du cis-trans-naphtanediol- β :



— Obtenu dans les mêmes conditions que son isomère *cis*, il se présente en petits cristaux fins, fusibles à 121° . Il est très soluble dans l'alcool, le chloroforme.

Le dosage d'azote (Kjeldahl) a donné les résultats suivants :

Substance = 0,231;

Acide sulfurique $\frac{N}{10}$ neutralisé (virage au lutéol) = 11^{cm}³, 1;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁴ H ²⁸ N ² O ⁴ .
N	6,72	6,86

(*Cis+cis-trans*)-NAPHTANEDIOL.

Ce composé, fondant à 125°, dont j'ai indiqué plus haut la formation et la séparation, se présente en fines aiguilles quand on l'obtient par évaporation spontanée de sa solution alcoolique. D'une solution dans l'éther de pétrole il se sépare en petits prismes.

Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool et dans la benzine que les *cis* et *cis-trans*-glycols, mais moins soluble qu'eux dans l'éther de pétrole.

Malgré un grand nombre de cristallisations dans des dissolvants variés, le point de fusion ne s'est pas élevé.

* L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,178; CO² = 0,4602; H²O = 0,173;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O ² .
C	70,49	70,58
H	10,79	10,58

L'éthérification de ce glycol par l'anhydride acétique, pratiquée comme il est indiqué plus haut, fournit un produit huileux. Celui-ci étant repris par l'éther de pétrole bouillant, la solution obtenue donne, par amorçage, un précipité cristallin de diacétate de *cis*-naphtane-diol-β fusible à 85°; l'eau-mère évaporée laisse un résidu

liquide identique à l'éther diacétique du *cis-trans*-naph-tanediol- β .

Oxydation des naphtanediols. — L'oxydation des deux naphtanediols *cis* et *cis-trans* a conduit, dans les deux cas, à un acide de formule $C^{10}H^{16}O^4$. Cette oxydation a été pratiquée comme suit :

5^g de l'un des glycols, dissous dans 200^{cm}³ d'eau, sont traités à la température ordinaire, par un mélange oxydant formé de 22^g de bichromate de potassium et de 100^g d'acide sulfurique à 20 pour 100. On ajoute d'abord 10^g de bichromate et 75^g d'acide sulfurique, puis, après 2 jours, pendant lesquels on a fréquemment agité le mélange, le reste du bichromate et de l'acide; au bout de 24 heures, la coloration verte de la liqueur indique que la réaction est terminée.

La liqueur aqueuse est alors épuisée avec de l'éther; la solution éthérée ainsi obtenue renfermant, avec l'acide formé, des dérivés quinoniques provenant d'une oxydation moins avancée, est agitée avec une liqueur alcaline. La solution alcaline séparée est ensuite acidifiée par l'acide sulfurique, puis l'acide organique mis en liberté est extrait par l'éther. Celui-ci est dissous dans l'eau; la solution aqueuse traitée par le noir animal fournit, après filtration et concentration, un précipité cristallin. Ce dernier forme l'acide dérivant de l'oxydation des naphtanediols. Il est assez soluble dans l'eau, dans l'alcool, l'acétone. Il fond à 167°.

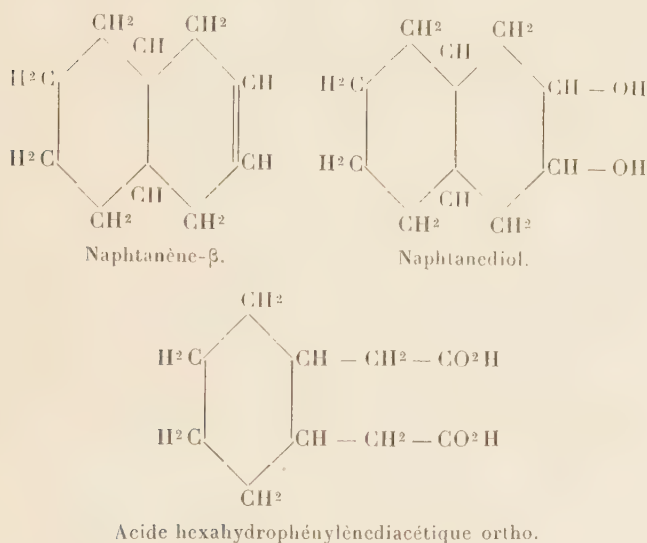
*. L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,1625; CO^2 = 0,359; H^2O = 0,122;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{16}O^4$.
C.....	60,25	60,00
H.....	8,34	8,00

Étant donnée la formule que j'ai admise pour le naphtanène- β et par suite pour les naphtanediols, le produit d'oxydation de ces derniers doit être l'acide hexahydrophénylènediacétique, qui correspond en effet à la formule $C^{10}H^{16}O^4$:



Il eût été intéressant, pour apporter une preuve irréfutable de la constitution de ces glycols, de préparer synthétiquement les acides stéréoisomères *cis* et *cis-trans*-hexahydrophénylènediacétiques, l'un de ces acides devant être identique au produit d'oxydation des naphtanediols: Plusieurs expériences ont été tentées dans ce but, mais sans résultat. Je les résumerai en quelques lignes :

La condensation du dibromocyclohexane avec le malonate d'éthyle sodé, qui devait conduire à l'acide cyclohexyldimalonique, puis à l'acide hexahydrophénylènediacétique, n'a point donné le composé cherché.

L'hydrogénation directe de l'acide phénylènediacétique, soit par l'amalgame de sodium, soit par le sodium

en présence d'alcool amylique, n'a pas conduit au résultat escompté.

Enfin, l'hydrogénation par la méthode catalytique au nickel, du glycol orthophtalique, devant produire le glycol hexahydrophthalique (lequel, par transformation en éther dibromhydrique eût fourni par l'action du cyanure de potassium, le dinitrile de l'acide cherché), n'a pas été possible; le glycol orthophtalique a subi une déshydratation dans les limites de température où je me suis placé, c'est-à-dire entre 120° et 160°.

NAPHTANETRIÈNEDIOLS.

Un naphtanetriènediol a été décrit par Bamberger et Lodter ⁽¹⁾, qui le préparaient dans l'action des alcalis en solution aqueuse sur le dibromonaphtanetriène. Pour me procurer ce glycol, j'ai tout d'abord suivi le procédé de ces auteurs; puis, j'ai trouvé plus avantageux de passer par l'iodhydrique du diol que j'ai étudiée, laquelle fournit très facilement le naphtanetriènediol.

Le point de départ de la préparation de ces composés étant le dihydrure de naphthaline, j'indiquerai brièvement son mode d'obtention.

Préparation du dihydrure de naphthaline. — Suivant la technique de Bamberger et Lodter, ce composé a été obtenu en traitant 15^g de naphthaline, en solution dans l'alcool absolu, par 25^g de sodium. On chauffe pour aider à la dissolution des dernières traces de métal, et, le tout est versé dans un grand volume d'eau. Le produit huileux obtenu est un mélange de dihydrure et de naphthaline. Au lieu d'effectuer les principales réactions sur ce mélange, comme le font Bamberger et Lodter, je réalise une puri-

(¹) BAMBERGER et LODTER, *Lieb. Ann*, t. CLXXXVIII, p. 71.

fication satisfaisante, en congelant à plusieurs reprises le produit; puis, le laissant se réchauffer progressivement, en décantant lorsque la partie liquéfiée correspond à la moitié de la masse. La portion liquide est ainsi très rapidement enrichie en dihydruure; en tous cas, ce procédé m'a donné de meilleurs résultats que la distillation, la naphthaline étant toujours entraînée.

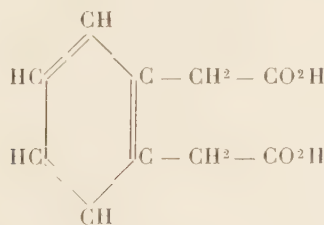
Ce dihydruure de naphthaline correspond à la formule (I); il fournit en effet le $\Delta_{5.7.9}$ -naphtanetriènediol_{2.3.} (II), et l'oxydation de ce dernier produit l'acide orthophénylènediacétique (III):



I.
 $\Delta_{2.5.7.9}$ -Naphtanetétrène.



II.
Naphtanetriènediol.



III.
Acide orthophénylènediacétique.

Le dihydruure de naphthaline constitue donc le $\Delta_{2.5.7.9}$ -naphtanetétrène.

Dibromonaphtanetriène. — Le carbure précédent est transformé en dérivé dibromé, par addition de la quantité théorique de brome à sa solution chloroformique. Le

produit de la réaction, après élimination du chloroforme, est repris par l'alcool bouillant; le dibromonaphtanetriène se dépose en aiguilles fines, par refroidissement de la liqueur. On peut l'obtenir en cristaux volumineux, en laissant évaporer lentement sa solution dans l'éther de pétrole.

Le dibromonaphtanetriène



fond à 74° (Bamberger indique ce même point de fusion).

L'analyse ⁽¹⁾ a donné les résultats suivants :

Substance = 0,4065; CO^2 = 0,6228; H^2O = 0,1295; Br = 0,2223; soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Br}^2$.
C.....	41,78	41,38
H.....	3,54	3,45
Br.....	54,66	55,17

Préparation du glycol de Bamberger et de Lodter.

— On introduit dans un ballon de 1^l,5 de capacité, relié à un condenseur à reflux, 30^g de dibromonaphtanetriène, 1^l d'eau, puis dans le mélange maintenu à l'ébullition pendant une vingtaine d'heures, on ajoute de temps en temps quelques centimètres cubes d'une solution de 15^g de potasse dans 50^{cm}³ d'eau. Pendant l'ébullition, des soubresauts parfois violents se produisent; ils sont dus à ce que le dérivé bromé liquéfié occupe le fond du ballon et occasionne une surchauffe locale. D'autre part, la naphthaline produite toujours en quantité assez importante, peut obstruer le tube du réfrigérant, et, par la surpression résultante, déterminer l'éclatement du récipient. Aussi, les rendements sont-ils mauvais.

(¹) Le dosage simultané du carbone, de l'hydrogène et du brome a été effectué par la méthode électrothermique. L'augmentation de poids d'un tube rempli d'argent réduit a fait connaître la quantité de brome fixé.

Lorsque le produit huileux a disparu, on concentre à un faible volume, la naphthaline est entraînée à la distillation avec la vapeur d'eau, le glycol n'est pas entraîné. Le liquide concentré, additionné de carbonate de potassium jusqu'à saturation, est épuisé un grand nombre de fois par l'éther. La solution éthérée et séchée fournit, par distillation le naphtanetriènediol, qui, purifié, fond à 135° (Bamberger et Lodter indiquent ce même point de fusion).

Par la suite et pour obtenir plus facilement ce glycol, je me suis adressé à l'iodhydrine.

Iodhydrine du naphtanetriènediol :



— L'iodhydrine a été obtenue par l'action de l'acide hypoiodeux naissant, sur le dihydruure de naphthaline.

26^g de dihydruure dissous dans 100^{cm}³ d'éther sont additionnés de 4^g d'eau environ, de 22^g d'oxyde jaune de mercure, puis peu à peu et en agitant, de 50^g d'iode. La réaction doit être effectuée en refroidissant énergiquement. Après absorption de l'iode, la liqueur, légèrement colorée, est séparée de l'iodure de mercure formé, puis agitée avec une solution concentrée d'iodure de potassium, enfin agitée avec de l'eau. La solution éthérée, séchée par contact avec du sulfate de sodium anhydre, est concentrée aux $\frac{2}{3}$ puis mise à évaporer spontanément.

L'iodhydrine cristallise, elle est purifiée par lavage à l'éther, puis par cristallisation dans l'alcool bouillant. Elle se sépare alors en très beaux prismes incolores. Son point de fusion instantanée est 120° ; par chauffage progressif, elle s'altère.

Le dosage d'iode (Carius) a donné les résultats suivants :

$$\begin{array}{ll} \text{Substance} = 0,5225; & \text{AgI} = 0,4505; \\ \text{»} & = 0,552; \quad \text{»} = 0,4745; \end{array}$$

soit, en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour $C^{10}H^{11}OI$.
	I.	II.	
I.	46,57	46,18	46,35

Cette iodhydrine s'altère très rapidement, même conservée à l'abri de la lumière. Aussi doit-on la faire entrer immédiatement en réaction; elle se prête particulièrement bien à la préparation du glycol.

Préparation du naphtanetriènediol à l'aide de l'iodhydrine. — 10^g d'iodhydrine placés dans un ballon de 500^{cm}³, relié à un condenseur à reflux, sont additionnés de 200^{cm}³ d'eau et de 3^g de potasse. Le mélange est porté à l'ébullition qui est maintenue pendant 2 heures environ. Après refroidissement, la liqueur est concentrée et traitée comme il est indiqué plus haut. On obtient immédiatement le glycol, qui est purifié par cristallisation dans la benzine.

La production du glycol, dans cette opération, doit être précédée de la formation de l'éther oxyde interne, qui s'hydrate ultérieurement. Du reste, Bamberger et Lodter ont obtenu ce diol, par hydratation de l'oxyde d'éthylène correspondant; ces faits me permettent de considérer le naphtanetriènediol ainsi préparé comme le stéréoisomère *cis*.

DÉRIVÉS DU CIS-NAPHTANETRIÈNEDIOL.

L'éther diacétique du cis-naphtanetriènediol :



obtenu dans l'action de l'anhydride acétique en présence de pyridine, sur le diol, se présente en gros prismes fusibles à 111° (Bamberger et Lodter, 109°, 5).

L'éther dibenzoïque du cis-naphtanetriènediol :

s'obtient en traitant le glycol en solution dans la benzine sèche, par le chlorure de benzoyle, en présence de pyridine.

5^g de glycol, dissous dans 100^{cm}³ de benzine, sont additionnés de 6^g de pyridine et de 12^g de chlorure de benzoyle. La réaction se déclare immédiatement, elle est terminée en maintenant le mélange à l'ébullition pendant 30 minutes. Après distillation de la benzine, la masse visqueuse résultante est lavée à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau; elle est laissée quelque temps en contact avec une solution de soude étendue, lavée de nouveau avec de l'eau, puis dissoute dans l'éther. La solution éthérée recueillie est desséchée, puis distillée. Le résidu de la distillation est repris par l'alcool bouillant. Par refroidissement de la solution alcoolique, l'éther benzoïque se dépose.

Le dibenzoate du *cis*-naphtanetriènediol constitue de fines aiguilles fusibles à 91°. Il est difficilement soluble dans la benzine, l'éther de pétrole; il se dissout bien dans l'éther acétique, l'acétone. Par évaporation spontanée de sa solution dans l'éther de pétrole, il se dépose en gros prismes.

* L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,1889; $\text{CO}^2 = 0,537$; $\text{H}^2\text{O} = 0,0951$;

soit, en centièmes :

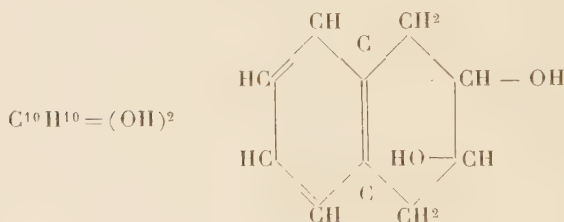
	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{24}\text{H}^{20}\text{O}^4$.
C.....	77,52	77,40
H.....	5,59	5,38

Le diphényluréthane du cis-naphtanetriènediol,

formé dans l'action de l'isocyanate de phényle sur le glycol, se présente en aiguilles fines fusibles à 150° (Bamberger et Lodter indiquent 148°-150°).

Tous ces corps ont été préparés et étudiés dans le but d'identifier le glycol obtenu dans le dédoublement de la combinaison *cis*+*cis-trans* dont il sera parlé plus loin.

Cis-trans-NAPHTANETRIÈNEDIOL.



L'action de l'acétate d'argent en milieu acétique sur le dibromonaphtanetriène produit des éthers acétiques qui, saponifiés, conduisent à deux glycols, le *cis-trans*-naphtanetriènediol (¹) et le *cis*+*cis-trans*-naphtanetriènediol.

40^g de dibromonaphtanetriène, placés dans un ballon relié à un réfrigérant à reflux, sont dissous dans 300^{cm}³ d'acide acétique, puis additionnés de 60^g d'acétate d'argent. Le mélange est maintenu à l'ébullition pendant 2 heures. Le bromure d'argent formé est séparé par filtration; la liqueur acétique, après concentration par distillation sous pression réduite, est additionnée d'eau. Le produit huileux précipité est dissous dans l'éther ordinaire; la solution étherée est agitée à plusieurs reprises avec de l'eau, puis avec une solution alcaline, enfin de nouveau avec de l'eau, après dessiccation par le sulfate de sodium anhydre, elle est distillée. Le résidu de la distillation est formé par

(¹) H. LEROUX, *Comptes rendus*, t. CXLVIII, p. 931.

un liquide huileux incristallisable, constitué par un mélange d'acétates de glycols. Celui-ci est repris par l'alcool et traité par un excès de potasse en solution alcoolique. Après 30 minutes d'ébullition, l'excès d'alcali est neutralisé par le gaz carbonique. La liqueur alcoolique, débarrassée par filtration du carbonate de potassium précipité, est distillée. Le résidu de la distillation est traité par de la benzine bouillante; la solution obtenue fournit, après élimination du dissolvant, un produit brut, fondant vers 110° . Ce dernier, après avoir été soumis à des cristallisations répétées un grand nombre de fois dans la benzine, se sépare en deux substances: l'une plus soluble et fusible à 120° ; l'autre moins soluble et fusible à 140° . Ces deux corps donnent à l'analyse des chiffres correspondant à $C^{10}H^{12}O^2$. Ils sont isomériques avec le *cis*-naphtanetriènediol décrit ci-dessus. Le composé, fusible à 120° , est le *cis-trans*-naphtanetriènediol.

Le *cis-trans*-naphtanetriènediol se sépare de sa solution benzénique en petites aiguilles fines; d'une solution alcoolique saturée et chaude, on l'obtient en cristaux nets; enfin, par évaporation spontanée de sa solution dans l'alcool, il se dépose en grandes tables striées. Il se dissout facilement dans le chloroforme, l'acétone, l'éther acétique, l'eau chaude, l'alcool; assez facilement dans l'eau froide; il est presque insoluble dans l'éther de pétrole. Il n'est pas entraîné à la distillation avec la vapeur d'eau.

* L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,1716; CO^2 = 0,4594; H^2O = 0,1157;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{12}O^2$.
C.....	73,00	73,17
H.....	7,49	7,317

Éther diacétique du cis-trans-naphtanetriènediol :

— On obtient ce composé, en traitant le glycol, dissous dans la benzine bien sèche, par un excès d'anhydride acétique, en présence de pyridine. Le mélange est maintenu à l'ébullition pendant 30 minutes, puis la benzine est distillée. On lave à froid avec de l'acide chlorhydrique dilué, et la partie insoluble est dissoute dans l'éther. La solution étherée, lavée à plusieurs reprises à l'eau, à l'eau alcaline et de nouveau à l'eau, est desséchée par le sulfate de sodium anhydre, enfin distillée. Le résidu de la distillation constitue l'éther diacétique cherché. On le purifie par des cristallisations dans l'éther de pétrole bouillant; par refroidissement de la liqueur, il se dépose en petits cristaux. Une solution alcoolique de cet éther diacétique, mise à évaporer spontanément, l'abandonne en très gros prismes.

Le diacétate de *cis-trans-naphtanetriènediol* fond à 59°; Il est très soluble dans l'alcool, le chloroforme, la benzine.

* L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,213; $\text{CO}^2 = 0,5268$; $\text{H}^2\text{O} = 0,126$;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^4$.
C	67,40	67,74
H	6,57	6,45

Éther dibenzoïque du cis-trans-naphtanetriènediol :

— Cet éther a été obtenu en se plaçant dans les conditions indiquées pour la préparation de l'isomère *cis*.

Purifié par des cristallisations dans l'alcool bouillant, il se présente en aiguilles fines. Par évaporation spontanée

de sa solution acétonique, il se dépose en très beaux prismes. Il fond à 126°; il est difficilement soluble dans la benzine, l'éther de pétrole, mais très soluble dans le chloroforme et l'alcool bouillant.

* L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,1831; CO^2 = 0,5181; H^2O = 0,0937;
 » = 0,1785; » = 0,5052; » = 0,0908;

soit, en centièmes :

	Trouvé :		Calculé pour $\text{C}^{23}\text{H}^{20}\text{O}^3$.
	I.	II.	
C	77,17	77,18	77,40
H	5,68	5,65	5,38

Diphényluréthane du cis-trans-naphtanetriènediol :



— Cet uréthane se forme quand on ajoute de l'isocyanate de phényle en excès à une solution benzénique de glycol. La réaction, qui se déclare immédiatement, est achevée par chauffage au bain-marie. Après élimination de la benzine par distillation, le résidu solide obtenu est chauffé jusqu'à disparition d'odeur piquante, puis purifié par des cristallisations dans le chloroforme.

Ce composé se présente en aiguilles fines, fusibles à 175°; il est très soluble dans le chloroforme, la benzine, beaucoup moins dans l'alcool.

Le dosage d'azote (Kjeldahl) a donné le résultat suivant :

Substance = 0,251;

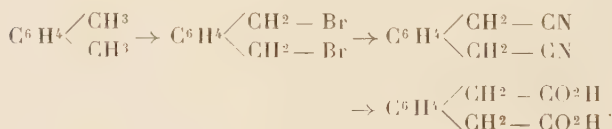
Acide sulfurique $\frac{10}{\text{N}}$ neutralisé (virage au lutéol) = 12^{cm}3, 13;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour
		$\text{C}^{24}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O}^4$.
N	6,75	6,96

Oxydation du cis-trans-naphtanetriènediol. — Pour qu'aucun doute ne puisse exister sur la constitution de ce diol, et pour montrer qu'il s'agit bien là d'un stéréoisomère du glycol de Bamberger et Lodter, j'ai soumis ce composé à l'action oxydante de l'acide chromique, en me plaçant dans les mêmes conditions que ces savants⁽¹⁾. La technique de l'opération a été indiquée à propos de l'oxydation des naphtanediols.

L'acide obtenu, purifié par cristallisation dans l'eau, se présente en fines aiguilles fusibles à 150°. Il est absolument identique à l'acide orthophénylènediacétique⁽²⁾, que j'ai préparé par hydratation du nitrile orthophénylènediacétique, obtenu lui-même dans l'action du cyanure de potassium sur le dibromure d'orthoxylène



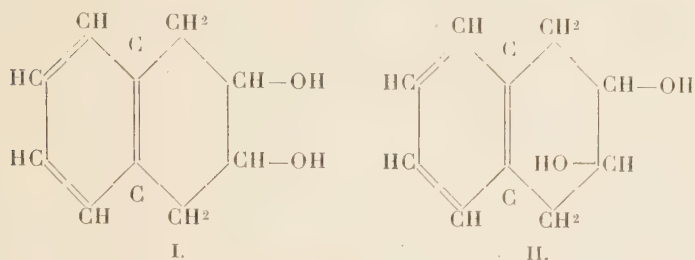
Les deux acides mélangés fondent à 150°; enfin, une solution aqueuse de l'acide provenant de l'oxydation du diol, neutralisée exactement par un alcali, puis additionnée à froid d'une solution de chlorure de baryum, ne donne aucun précipité; mais fournit un précipité de sel barytique, quand on porte la liqueur à l'ébullition, semblable en cela à une solution préparée avec l'acide de synthèse.

Le glycol précédemment décrit, et celui étudié par Bamberger et Lodter, préparés à partir du même composé dibromé, donnant tous deux, par oxydation, l'acide orthophénylènediacétique, sont donc bien des stéréoisomères. Le glycol de Bamberger et Lodter étant l'isomère

⁽¹⁾ BAMBERGER et LODTER, *Lieb. Ann.*, t. CLXXXVIII, p. 76.

⁽²⁾ BEYER et PAPE, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XVII, p. 447.

cis (I), celui que j'ai isolé est par suite l'isomère *cis-trans* (II) :



Les formules de ces glycols comportent 2^{at} de carbone asymétriques. Le composé *cis-trans* ne présentant pas de plan de symétrie doit être considéré comme un racémique.

Des essais de dédoublement de ce composé racémique, en ses composants actifs, en utilisant les méthodes biochimiques habituelles, n'ont pas donné de résultats.

(*Cis+cis-trans*)-NAPHTANETRIÈNEDIOL.

Ce composé, fusible à 140°, dont j'ai indiqué plus haut la formation et la séparation, se présente en aiguilles fines. Il est très peu soluble dans la benzine, même à chaud, et peut ainsi être séparé du *cis-trans*-glycol dans les solutions benzéniques chaudes. Il se dissout peu dans l'éther, l'éther de pétrole; il est assez soluble dans l'eau, l'éther acétique, l'acétone; il est très soluble dans l'alcool; il se sublime dès la température de 100° en donnant de longues aiguilles lanugineuses.

* L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,1875; CO² = 0,5015; H²O = 0,1266;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹² O ² .
C.....	72,93	73,17
H.....	7,50	7,317

Ce glycol, éthérifié par l'anhydride acétique en présence de pyridine, fournit un produit huileux. Celui-ci étant dissous dans l'alcool bouillant, la solution alcoolique refroidie abandonne des cristaux fusibles à 111° , en tous points semblables aux cristaux de l'éther diacétique du *cis*-naphtanetriènediol. Les eaux mères alcooliques, provenant de la séparation du produit cristallisé précédent, donnent, par évaporation spontanée, de gros prismes fusibles à 59° , identiques à ceux formés dans les mêmes conditions par l'éther diacétique du *cis-trans*-naphtanetriènediol.

L'éthérification du glycol étudié ici a donc permis d'isoler les éthers diacétiques des deux composés stéréoisomériques, *cis* et *cis-trans*-naphtanetriènediol; ces glycols ont, en effet, été régénérés par saponification des éthers isolés, et identifiés avec ceux décrits plus haut, tant par leur point de fusion que par transformation en éthers dibenzoïques.

Bien que ce composé fournisse par éthérification les éthers des *cis*-glycol et *cis-trans*-glycol, il ne doit pas être envisagé comme un mélange de ces deux diols; il sera démontré plus loin qu'il résulte d'une combinaison, à molécules égales, des deux glycols stéréoisomériques, et ceci explique sa formation dans la préparation indiquée plus haut.

L'examen des conditions dans lesquelles s'effectue cette préparation montre qu'un excès de *cis-trans*-glycol s'est produit, et c'est ce qui a permis, après saponification, d'isoler le *cis-trans*-naphtanetriènediol.

La quantité prépondérante de l'un de ces glycols, et par suite l'excès d'éther diacétique du glycol *cis-trans* par rapport à l'éther diacétique du glycol *cis*, fait que dans la préparation originelle les éthers diacétiques n'ont pu être séparés par cristallisation dans l'alcool; cette séparation se réalise, au contraire, très facilement lorsqu'on

opère sur un mélange équimoléculaire de ces éthers.

J'ai recherché si, dans la préparation primitive, la proportion des éthers acétiques des glycols *cis* et *cis-trans*, pouvait varier avec les conditions de l'opération :

Un excès d'acétate d'argent semble, en effet, favoriser la formation d'un excès d'acétate *cis-trans* ; par suite, après saponification, on peut isoler le glycol *cis-trans* d'une part, et l'isomère fusible à 140°, d'autre part :

20^g de dibromonaphtanetriène, traités par 35^g d'acétate d'argent, c'est-à-dire par un excès notable, ont fourni, après saponification des éthers, 3^g de glycol *cis-trans* et à peu près autant du troisième composé, mais le mélange d'acétates ne peut être séparé par cristallisation.

Si, au contraire, on ne fait intervenir que la quantité théorique d'acétate d'argent, 26^g pour 20^g de dibromonaphtanetriène, il n'y a pas d'excès d'acétate *cis-trans* et les deux acétates des *cis* et *cis-trans*-glycols peuvent être séparés par cristallisation.

Enfin, pour soustraire les produits formés à l'action isomérisante possible de la chaleur, une préparation a été effectuée à froid : 10^g de dibromonaphtanetriène ont été dissous dans 100^{cm³} d'acide acétique cristallisable, puis additionnés de 13^g d'acétate d'argent et le mélange a été agité mécaniquement. Après plusieurs jours, le bromure d'argent étant séparé, la liqueur obtenue est précipitée par un excès d'eau. Les acétates recueillis mis en solution dans l'alcool ont pu être séparés en diacétate de *cis*-glycol et diacétate de *cis-trans*-glycol.

Ces faits donnent à penser que le dibromonaphtanetriène doit lui-même être constitué par les composants *cis* et *cis-trans*, puisque lors de l'action, à chaud ou à froid, de l'acétate d'argent, pris en quantité théorique, agissant sur ce dérivé bromé, il se forme en quantités égales les éthers diacétiques de chacun des deux diols isomériques.

Au contraire, un excès d'acétate d'argent déterminerait la formation d'un excès d'éther diacétique du *cis-trans*-diol, soit par suite de la destruction d'une partie du *cis*-dibromonaphtanetriène, soit par transformation d'une petite quantité d'éther du *cis*-glycol en éther du *cis-trans*-glycol. Cette dernière interprétation semble devoir être écartée, car le diacétate de *cis*-naphtanetriènediol, soumis à l'action de l'acétate d'argent, en solution acétique maintenue à l'ébullition pendant plusieurs heures, n'a pas été transformé en son isomère *cis-trans*.

Enfin, la production exclusive du *cis*-glycol, lors de la saponification par les alcalis du dibromonaphtanetriène, doit tenir à ce que, dans cette opération, le dérivé bromé *cis*, fournit le *cis*-glycol correspondant, en donnant la bromhydrine, puis l'éther-oxyde interne dont l'hydratation se réalise avec une facilité particulière. Le *cis-trans*-dibromonaphtanetriène, ne pouvant former d'éther oxyde interne, serait détruit pendant l'ébullition. Ainsi s'expliquerait, d'autre part, la production importante de naphthaline, pendant la saponification potassique du dibromonaphtanetriène.

Un autre argument en faveur de cette interprétation, peut être tiré des observations faites dans l'étude des dérivés bromés du naphtanène- β .

Le dibromonaphtane- β , fusible à 85° , se conduit comme le dibromonaphtanetriène; traité dans des conditions identiques, il donne exclusivement le *cis*-naphtanediol par saponification potassique, et les deux glycols à l'état d'éthers diacétiques par traitement à l'acétate d'argent.

Le dibromonaphtane, fusible à 41° , n'a pas fourni de *cis*-glycol par l'action des alcalis, mais donne, par le traitement à l'acétate d'argent, le *cis-trans*-naphtanediol. Cette observation m'a amené à considérer ce dibromonaphtane, fusible à 41° , comme un *cis-trans*-dibromonaphtane.

Il est donc permis d'envisager, le dibromonaphtane fusible à 85°, et le dibromonaphtanetriène, comme formés par les isomères *cis* et *cis-trans*, et, de considérer, une destruction partielle ou totale de l'un des isomères, comme réalisée, par l'action des réactifs employés, pendant la transformation de ces dérivés en diols correspondants.

CHAPITRE V.

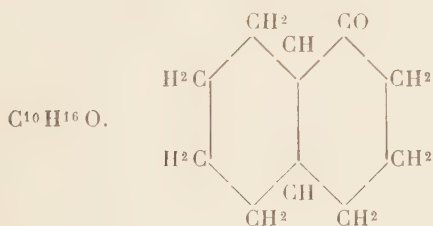
NAPHTANONES.

Les naphtanones se forment par déshydrogénation des naphtanols, quand on prépare ces derniers par la méthode catalytique au nickel :



On les obtient plus commodément, par oxydation des naphtanols.

NAPHTANONE- α .



La naphthanone- α ⁽¹⁾ se forme quand on oxyde le naphtanol par le mélange chromique : 10^g de naphtanol- α sont dissous dans 120^{cm}³ d'acide acétique cristallisable. A cette solution on ajoute, peu à peu et en refroidissant, 10^g d'anhydride chromique en solution acétique. On termine la réaction en portant le mélange au bain-marie pendant

(¹) H. LEROUX, *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 981.

30 minutes. La liqueur, alors franchement verte, est versée dans un grand excès d'eau ; un corps huileux surnage. Ce produit brut est agité avec une solution récente et concentrée de bisulfite de sodium. La combinaison bisulfitique se sépare bientôt cristallisée. Celle-ci, recueillie, puis décomposée par un excès de soude, donne la naphthanone dans un grand état de pureté. La purification est achevée par des cristallisations dans l'éther de pétrole.

Ainsi obtenue, la naphthanone- α se présente en cristaux incolores, fusibles à 32° ; par évaporation lente d'une solution dans l'éther de pétrole, on l'obtient en tables prismatiques très volumineuses.

Elle possède une odeur mentholée très prononcée ; elle est peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine.

L'existence de la fonction cétonique est démontrée par la production d'oxime, de semi-carbazone, d'hydrazone ; par la réduction de la liqueur cupro-alcaline.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance	= 0,2296 ;	CO ²	= 0,6632 ;	H ² O	= 0,259 ;
»	= 0,1745 ;	»	= 0,5035 ;	»	= 0,1652 ;

soit, en centièmes :

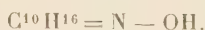
	Trouvé		Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ O.
	I.	II.	
C.....	78,76	78,69	78,90
H.....	10,82	10,57	10,53

Le composé bisulfitique :



dont la production est utilisée pour la préparation de la cétone, n'est stable qu'en présence d'un excès de solution concentrée de bisulfite de sodium ; par agitation avec de l'eau, il se dissocie avec mise en liberté de naphthanone.

Naphtanoxime-α :



— La naphtanoxime se produit par addition d'acétate d'hydroxylamine, à une solution alcoolique de naphtanone-α. La réaction est achevée en chauffant quelques minutes au bain-marie. Par refroidissement, l'oxime se précipite; elle est purifiée par des cristallisations dans l'alcool.

Elle se présente en fines aiguilles, fusibles à 165°. Elle se sublime dès 100°, en fournissant de longues aiguilles incolores. Elle est très soluble dans l'éther, la benzine, moins soluble dans l'alcool. Elle se décompose immédiatement si on la chauffe en présence d'acide sulfurique dilué, en régénérant la naphtanone; on peut utiliser cette réaction pour obtenir rapidement la naphtanone-α tout à fait pure. Par réduction, au moyen du sodium et de l'alcool absolu, elle forme la naphtanamine-α.

* L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,2242; $\text{CO}^2 = 0,5884$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2109$.
 » = 0,1251; » = 0,3299; » = 0,1195.

Dosage d'azote.

Substance = 0,3184; volume d'azote = 24^{cm³}, 9;
 Température = 19°; pression barométrique = 754^{mm};

soit, en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{ON}$.
	I.	II.	
C.....	71,57	71,91	71,85
H.....	10,45	10,60	10,18
N.....		8,77	8,40

Naphtanone-α. Semicarbazone :



— La semicarbazone se précipite quand on ajoute une

solution d'acétate de semi-carbazide à une solution alcoolique de naphthanone- α . Elle se présente en aiguilles blanches fusibles à 230°. Elle est fort peu soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme.

* L'analyse a donné les résultats suivants :

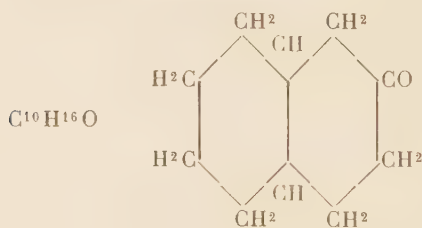
Substance = 0,221 ; CO^2 = 0,510 ; H^2O = 0,189 ;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{19}\text{N}^3\text{O}$.
C	62,93	63,15
H	9,50	9,10

La naphthanone- α se combine à la phénylhydrazine en donnant un composé incolore, bien cristallisé, mais qui s'altère si rapidement à l'air que son étude n'a pu être faite.

NAPHTANONE- β .



L'oxydation du naphthanol- β , réalisée comme celle de l'isomère α , conduit à la cétone correspondante : la naphthanone- β ⁽¹⁾.

La cétone brute obtenue est purifiée par transformation en composé bisulfite. Celui-ci est, par la suite, décomposé par ébullition avec une solution de soude prise en excès.

La naphthanone- β constitue un liquide incolore, possé-

(¹) H. LEROUX, *Comptes rendus*, t. CXLI, p. 46.

dant une odeur légèrement mentholée, beaucoup moins agréable que celle de son isomère α . Elle bout à 110° sous 15^{mm} et passe à 240° à la pression ordinaire.

Sa densité à 0° est $D=0,988$; à 16° , elle est de $0,979$. Son indice de réfraction pour la raie D est, à 16° , $n_D=1,4834$; ce qui, en appliquant la formule de Lorenz et Lorentz, donne la réfraction moléculaire $R_M=44,36$; calculée, elle est $44,11$.

La naphthanone- β est peu soluble dans l'eau; elle est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Elle réduit la liqueur cupro-alcaline et le nitrate d'argent ammoniacal. Elle forme des combinaisons cristallisées avec l'hydroxylamine, la phénylhydrazine, la semi-carbazide.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = $0,2834$; $\text{CO}^2 = 0,8169$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2728$;
 » = $0,2663$; » = $0,7684$; » = $0,2575$;

soit, en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$.
	I.	II.	
C.....	78,60	78,68	78,90
H.....	10,69	10,74	10,53

Le composé bisulfiteux



s'obtient par agitation de la cétone avec une solution concentrée de bisulfite de sodium; il est peu soluble dans l'eau, il se dissout légèrement dans l'alcool bouillant et se dépose par refroidissement en petites lamelles nacrées. Par ébullition avec de l'eau, il se détruit partiellement en régénérant la naphthanone- β .

Naphtanoxime- β :



— La naphtanoxime se prépare en ajoutant l'acétate d'hydroxylamine, dissous dans l'eau, à la solution alcoolique

de naphthanone. La réaction s'effectue à froid et est totale au bout de quelques heures. Après évaporation à sec, on épuise par l'éther de pétrole bouillant. L'oxime cristallise, pendant le refroidissement, en petits prismes incolores fusibles à 76° . Très soluble dans l'alcool et l'éther, elle est moins soluble dans l'éther de pétrole. Par ébullition avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, elle donne facilement la naphthanone- β ; ce procédé peut être utilisé pour obtenir rapidement la cétone tout à fait pure.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

Combustion.

Substance = 0,2851; CO^2 = 0,747; H^2O = 0,2654.

Dosage d'azote.

Substance = 0,3320; volume d'azote = 25cm^3 ;
Température = 16° ; pression barométrique = 758^{mm} .

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{NO}$.
C.	71,40	71,85
H.	10,34	10,18
N.	8,66	8,40

Naphtanone- β -semicarbazone :



— Ce produit se forme quand on ajoute une solution d'acétate de semi-carbazide, à une solution alcoolique de naphthanone- β . Cristallisé dans l'alcool, il constitue de petites aiguilles fusibles à 195° ; il se dissout bien dans l'éther, l'éther acétique, la ligroïne.

Le dosage d'azote a fourni le résultat suivant :

Substance = 0,1431; volume d'azote = 25cm^3 ;
Température = $15^{\circ},5$; pression barométrique = 758^{mm} ;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{19}N^3O$.
N.....	20,21	20,08

Avec la phénylhydrazine, la naphthanone fournit un composé cristallisé incolore, peu soluble dans l'alcool, mais s'altérant très rapidement à l'air, comme le fait son isomère α .

Hydrogénation de la naphthanone- β . — L'hydrogénation de la naphthanone- β a été effectuée dans le but d'isoler les deux naphthanols- β *cis* et *cis-trans*, dont on peut prévoir l'existence. On sait, par exemple, qu'une opération semblable pratiquée dans des conditions bien définies par M. Haller (¹), sur le camphre naturel, fournit le bornéol droit et son stéréoisomère, l'isobornéol gauche.

10^g de naphthanone pure sont dissous dans 150^{cm}³ d'alcool absolu; dans la liqueur on ajoute peu à peu 10^g de sodium coupé en morceaux. La réaction est modérée en refroidissant légèrement. Quand tout le métal a disparu, on ajoute au mélange un grand volume d'eau, et la liqueur est épuisée par l'éther. La solution éthérée, après dessiccation, par contact avec du sulfate de sodium anhydre, est distillée. Le résidu est repris par l'éther de pétrole. La solution, par évaporation spontanée, fournit de gros prismes de naphthanol- β fusibles à 75°. On recueille environ 8^g de cristaux de naphthanol- β , dont une partie, transformée en éther benzoïque, a fourni un benzoate fusible à 48°, en tous points semblable au benzoate de naphtanyle- β étudié plus haut.

Un peu moins de 1^g d'un corps huileux a été obtenu par évaporation des eaux mères de cristallisation du com-

(¹) A. HALLER, *Comptes rendus*, t. CV, p. 229.

posé précédent. Comme il ne présentait aucune des propriétés de la naphthanone- β , il a été également traité par le chlorure de benzoyle en présence de pyridine, mais le produit de la réaction n'a pu être amené à cristallisation.

Dans le but de soustraire le naphhtanol- β formé par hydrogénation de la naphhtanone à l'action isomérisante de la soude, suivant une propriété souvent observée, une réduction de la cétone a été pratiquée en milieu acide.

5^g de naphhtanone- β sont additionnés de 60^g d'acide iodhydrique ($D=1,8$) ; le mélange, refroidi à 0°, est agité mécaniquement. On y ajoute, par très petites quantités à la fois, 10^g de poudre de zinc. Après une journée de contact, la liqueur est filtrée, puis neutralisée par de la soude, enfin extraite à l'éther. Le liquide éthéré est distillé et le résidu est agité avec une solution concentrée de bisulfite de sodium. Après séparation, à l'état de composé bisulfitique, de la cétone non transformée, on recueille, par agitation de la solution bisulfitique avec de l'éther, le naphhtanol formé. La solution éthérée, d'abord lavée à l'eau alcaline, puis à l'eau, est desséchée ; après distillation, elle fournit un résidu solide. Ce dernier est repris par l'éther de pétrole chaud ; par refroidissement, la liqueur abandonne des cristaux de naphhtanol- β , fusibles à 75°.

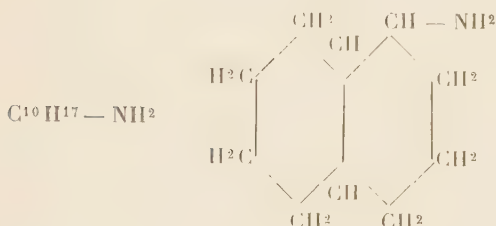
L'hydrogénation de la naphhtanone pratiquée par ces procédés conduit au naphhtanol- β originel. La production d'un stéréoisomère n'a pas été observée.

CHAPITRE VI.

NAPHTANAMINES.

Les naphhtanamines ont été obtenues par réduction des naphhtanoximes :



NAPHTANAMINE- α .

10^g de naphthanoxime- α sont dissous dans 200^{cm³} d'alcool absolu, puis, à la solution obtenue, on ajoute peu à peu 20^g de sodium en petits morceaux. La réaction, vive au début, se ralentit bientôt; on chauffe alors pendant plusieurs heures jusqu'à disparition complète du métal. On additionne le mélange refroidi d'un excès d'eau; l'amine se précipite, elle est enlevée par agitation avec de l'éther. La solution étherée obtenue est distillée; le résidu de la distillation est dissous dans l'alcool, puis traité par une solution de gaz chlorhydrique dans l'acétone; le chlorhydrate de naphthanamine- α (1) cristallise dans la solution concentrée.

L'amine régénérée de son chlorhydrate, par décomposition au moyen d'un alcali, forme un liquide incolore, à odeur désagréable, distillant à 96°-97° sous 14^{mm}. Elle constitue une base très énergique, se carbonatant à l'air très rapidement, et formant avec les acides des sels bien définis.

L'analyse a donné les résultats suivants :

* Combustion.

Substance = 0,1285; CO^2 = 0,3688; H^2O = 0,145.

(1) H. LEROUX, *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 981.

Dosage d'azote.

Substance = 0,3319; volume d'azote = 27^{cm³};
 Température = 17°; pression barométrique = 754^{mm};

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁹ N.
C.....	78,26	78,42
H.....	12,53	12,41
N.....	9,39	9,15

Chlorhydrate de naphthanamine-α :

— Ce sel, obtenu comme il est indiqué dans la préparation de l'amine, se présente en fines aiguilles, qui se transforment à la longue en cristaux prismatiques très nets. Il fond à 190° en se décomposant. Il est très soluble dans l'eau, peu dans l'alcool, à peu près insoluble dans l'éther; son meilleur dissolvant est l'acétone.

Le dosage du chlore (Carius) a donné le résultat suivant :

Substance = 0,301; AgCl = 0,213;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ NCl.
Cl.....	17,53	17,88

La solution aqueuse de chlorhydrate de naphthanamine-α, additionnée de chlorure de platine, fournit un volumineux précipité de chloroplatinate; celui-ci, mis en solution dans l'alcool bouillant, se sépare en cristaux aiguillés.

Picrate de naphthanamine-α :

— Ce picrate se forme par addition d'acide picrique à une

solution aqueuse de chlorhydrate d'amine; il est très soluble dans l'alcool qui l'abandonne par évaporation spontanée en cristaux prismatiques, fusibles vers 240°, en se décomposant.

Naphtanylacétamide-α :



— Ce composé se produit quand on traite une solution éthérée de l'amine par l'anhydride acétique.

Le précipité obtenu, lavé à l'eau, puis repris par l'alcool éthylique, cristallise en fines aiguilles, fusibles à 182°, se sublimant dès 125°.

Le naphtanylacétamide est très soluble dans l'alcool, l'acétone, le chloroforme; il est peu soluble dans l'éther. Par évaporation spontanée d'une solution alcoolique additionnée du double de son volume d'éther, on l'obtient en longues aiguilles.

L'analyse a donné les résultats suivants :

** Combustion.*

Substance = 0,1977; CO^2 = 0,5356; H^2O = 0,193.

Dosage d'azote.

Substance = 0,2744; volume d'azote = 18^{cm}³;

Température = 17°; pression barométrique = 752^{mm};

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}$.
C.....	73,87	73,85
H.....	10,95	10,76
N.....	7,13	7,18

Naphtanylbenzamide-α :



— L'amide benzoïque de la naphtanamine est préparé par

un procédé identique à celui indiqué pour l'obtention de l'amide acétique. Le produit de la réaction est traité à froid par une solution alcaline; le résidu insoluble constitue l'amide benzoïque. Par cristallisations dans l'alcool, on l'isole en aiguilles fines, fusibles à 195° , se sublimant dès 150° .

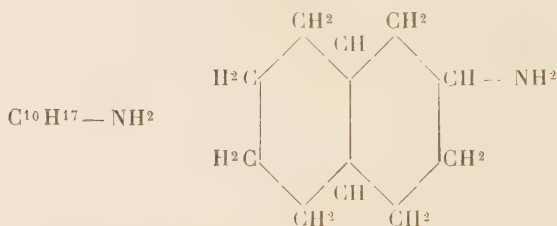
* L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance = 0,1920; $\text{CO}^2 = 0,557$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1565$;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{23}\text{NO}$.
C	79,11	79,37
H	9,05	8,95

NAPHTANAMINE- β .



La naphthanoxime- β , traitée, comme son isomère α , par le sodium et l'alcool absolu, fournit la naphthanamine- β ⁽¹⁾.

Après transformation en chlorhydrate, l'amine est régénérée par distillation en présence d'un alcali.

La naphthanamine- β forme un liquide incolore, à odeur désagréable, distillant vers 112° sous 15^{mm} . Elle constitue une base très énergique, se carbonatant très rapidement à l'air, et formant avec les acides des sels bien définis.

L'analyse a donné les résultats suivants :

(¹) H. LEROUX, *Comptes rendus*, t. CXLI, p. 46.

Combustion.

Substance = 0,336; $\text{CO}^2 = 0,965$; $\text{H}^2\text{O} = 0,3734$.

Dosage d'azote.

Substance = 0,3558; volume d'azote = 29^{cm^3} ;
Température = 19° ; pression barométrique = 755^{mm} ;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{N}$.
C.....	78,30	78,42
H.....	12,35	12,41
N.....	9,22	9,15

Chlorhydrate de naphthanamine- β :



— Si à une solution de naphthanamine- β dans l'alcool on ajoute une solution de gaz chlorhydrique dans l'alcool, et qu'on additionne le mélange d'un grand volume d'éther acétique, on obtient un précipité cristallin de chlorhydrate d'amine. Purifié par des cristallisations dans l'éther acétique, il se présente en petits prismes incolores.

Très soluble dans l'eau, il se dissout assez abondamment dans l'alcool, d'où il est précipité par addition d'éther, d'éther acétique, de ligroïne.

En solution aqueuse, il fournit, par addition de chlorure de platine, un chloroplatinate bien cristallisé; par addition d'acide picrique, il donne un volumineux précipité de picrate d'amine. Ce dernier, repris par l'alcool chaud, se dépose, lors du refroidissement, en petites aiguilles fusibles à 203° - 204° .

Le dosage du chlore a donné le résultat suivant :

Substance = 0,321; $\text{AgCl} = 0,2286$;

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{20}NCl$.
Cl.....	17,66	17,88

Naphtanylacétamide-β :



— Ce composé se forme quand, à une solution d'amine dans l'éther sec, on ajoute de l'anhydride acétique. Par distillation de l'éther, on obtient un résidu qui, d'abord lavé à l'eau, est repris ensuite par l'alcool bouillant; la solution alcoolique abandonne par refroidissement le naphtanylacétamide cristallisé. Il se présente en petites aiguilles fusibles à 173° ; il est très soluble dans l'alcool chaud, dans l'acétone, le chloroforme.

L'analyse a donné les résultats suivants :

$$\text{Substance} = 0,3546; \quad CO^2 = 0,9608; \quad H^2O = 0,332;$$

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{21}NO$.
C.....	73,88	73,85
H.....	10,40	10,76

En résumé, les naphtanamines possèdent des propriétés basiques qui les rapprochent des amines grasses, elles rappellent par là les ac. tétrahydronaphtylamines α et β , obtenues par Bamberger⁽¹⁾.

A ce propos, il doit être mentionné que l'ac. tétrahydronaphtylamine- β possède une propriété physiologique intéressante; elle provoque, en effet, une mydriase énergique lorsqu'on injecte une solution aqueuse du chlorhydrate, ou qu'on effectue une application locale⁽²⁾.

(¹) BAMBERGER, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXVII, p. 1450.

(²) WIRCHOW, *Archiv für pathologische Anatomie und Physiologie*, t. CXV, 1889.

Contrairement à ce qu'on pouvait espérer, les naphthamamines α et β se sont montrées totalement dépourvues de cette action mydriatique, semblables en cela à l'ac. tétrahydronaphtylamine- α .

DEUXIÈME PARTIE.

COMPOSÉS STABLES (CIS+CIS-TRANS).

On sait que par la stéréoisométrie géométrique on rend compte de l'existence de ces deux isomères qu'on distingue par les préfixes *cis* et *cis-trans*. Cette distinction a été établie par Bæyer, à propos de l'étude des acides hydrophthaliques.

J'ai observé que certains composés *cis* et *cis-trans* pouvaient donner lieu à une combinaison qui présente des caractères particuliers, et que je nomme *cis+cis-trans*.

L'existence d'un composé *cis+cis-trans* a été observée pour les naphtanetriènediols, les naphtanediols, les orthocyclohexanediols.

Cette combinaison n'a pas été obtenue avec les quinites, les terpanediols.

Ces composés *cis+cis-trans* sont à rapprocher des combinaisons des camphols stéréoisomériques α et β , si bien mises en évidence par M. Haller dans son étude des camphols et des camphres (¹).

Cis+cis-trans-NAPHTANETRIÈNEDIOL.

On a vu que l'action de l'acétate d'argent en milieu acétique, sur le dibromonaphtanetriène, produisait des éthers acétiques qui, saponifiés, fournissaient deux naph-

(¹) HALLER, *Dictionnaire de Wurtz*, 2^e supplément, lettre C, p. 860.

tanetriènediols : l'isomère *cis-trans* (p. 56), et un autre glycol qui diffère également du *cis*-naphtanetriènediol obtenu (p. 52), par la saponification au moyen de la potasse aqueuse du dibromonaphtanetriène.

Ce glycol, soumis à un grand nombre de cristallisations dans des dissolvants variés, n'a pu être séparé en deux composants. Son éthérification a donné naissance aux éthers diacétiques du *cis*-naphtanetriènediol et du *cis-trans*-naphtanetriènediol.

Ce glycol ne doit cependant pas être envisagé comme un mélange des deux diols *cis* et *cis-trans*.

Il est beaucoup moins soluble qu'eux.

Il fond à une température plus élevée; le point de fusion, repris plusieurs fois au tube capillaire avec le même échantillon, n'a pas varié; sur le bloc Maquenne, le point de la fusion instantanée est exactement 140°, alors que le *cis*-naphtanetriènediol et le *cis-trans*-naphtanetriènediol fondent respectivement à 135° et à 120°.

Il se sublime, dès la température de 100°, en aiguilles lanugineuses fusibles à 140°, sans qu'il y ait trace de sublimations successives des deux diols *cis* et *cis-trans*.

On a bien affaire à un composé défini; l'expérience suivante montre, en effet, que ce corps est une combinaison à molécules égales du *cis*-glycol et du *cis-trans*-glycol :

Si l'on mélange une solution benzénique froide, contenant 0^g, 50 du *cis*-glycol, avec volume égal de solution semblable du *cis-trans*-glycol, on obtient immédiatement un précipité volumineux formé d'aiguilles identiques au troisième glycol envisagé et fusibles à 140°. Les eaux mères benzéniques, obtenues après séparation des cristaux, laissent, après distillation, un résidu possédant le même point de fusion.

Dans cette opération, la combinaison des deux glycols s'est donc réalisée, en produisant le *cis* + *cis-trans*-naphtanetriènediol.

La combinaison formée n'est pas dédoublable en ses composants par des cristallisations dans les divers solvants ; ce n'est qu'après une éthérification que ces composants peuvent, à l'état d'éthers, être retirés.

Le *cis*-glycol et le *cis-trans*-glycol sont inactifs sur la lumière polarisée ; mais l'apparence du processus de combinaison rappelle la production d'un racémique aux dépens des composants droit et gauche.

L'étude cryoscopique montre que le *cis + cis-trans*-naphtanetriènediol est dissocié en solution aqueuse, se conduisant d'ailleurs en cela comme les composés racémiques qui, en solution étendue, ne manifestent pas un doublement de la molécule.

Détermination cryoscopique en solution aqueuse :

Substance = 0,3094 ; dissolvant = 50^g ;
Abaissement du point de congélation = 0°, 07 ;

ce qui donne :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹² O ² .
Poids moléculaire.....	163,5	164

La solution aqueuse qui a servi pour l'étude cryoscopique laisse déposer, par concentration, la combinaison *cis + cis-trans*, ce qui tend à montrer que la combinaison n'existe que dans les solutions sursaturées.

Le mélange équimoléculaire des deux glycols *cis* et *cis-trans*, fait au mortier et examiné au point de vue de sa fusibilité, donne lieu aux remarques suivantes :

Chauffé lentement dans un tube capillaire, le mélange se ramollit vers 120°, mais n'est complètement fondu que vers 140° ; après refroidissement et solidification, le même échantillon ne fond plus qu'à 140°.

Le mélange équimoléculaire projeté sur le bloc Maquenne, chauffé à 135°, fond instantanément, mais le produit fondu se solidifie immédiatement pour, la température augmentant, fondre à nouveau à 140°.

Dans l'expérience du tube capillaire, la combinaison s'effectue lentement par suite de la fusion du *cis-trans*-glycol; dans la seconde expérience, sur le bloc, les deux composants étant fondus, la combinaison est instantanée. Dans l'un et l'autre cas, un nouveau point de fusion du produit solidifié par refroidissement étant repris, on trouve exactement 140°.

Ces faits me permettent bien de considérer le *cis + cis-trans*-naphtanetriènediol comme un composé défini.

Le rapprochement qu'on peut faire des propriétés d'un tel corps avec celles d'un composé racémique sont intéressantes :

De même qu'un composé racémique ne peut être dédoublé, à de très rares exceptions près, qu'en passant par un intermédiaire : sels, dans le cas des acides ou des alcalis; éthers, dans le cas des alcools, etc. ; de même le dédoublement du *cis + cis-trans*-naphtanetriènediol ne peut être réalisé qu'au moyen des éthers.

De même qu'un racémique n'existe pas, en tant que combinaison, en solution étendue, de même le *cis + cis-trans*-naphtanetriènediol est dissocié en solution aqueuse étendue.

Le *cis-trans*-naphtanetriènediol n'ayant pu être dédoublé en ses composants actifs, il ne m'a pas été possible de tenter, ce qui eût présenté quelque intérêt, la production d'une combinaison d'un des produits de dédoublement, avec le *cis*-naphtanetriènediol, ce qui aurait conduit vraisemblablement à une combinaison d'un corps actif avec un inactif par nature.

Cis + cis-trans-NAPHTANEDIOL.

L'étude des naphtanediols (p. 38) a montré l'existence d'un troisième glycol fondant à 125°; ce composé constitue le *cis + cis-trans*-naphtanediol.

Ce glycol a été séparé des eaux mères de la préparation du *cis-trans*-naphtanediol; il est, en effet, plus soluble que ce dernier dans les divers dissolvants, à l'exception cependant de l'éther de pétrole. Par éthérification, il a fourni les éthers des *cis* et *cis-trans*-glycols.

De nombreuses cristallisations, répétées dans des dissolvants variés, n'ont pas permis d'en élever le point de fusion; enfin, ce composé a été obtenu à partir du *cis*-naphtanediol et du *cis-trans*-naphtanediol.

Si l'on mélange une solution benzénique contenant 0^g,50 du *cis*-glycol, avec volume égal d'une solution semblable de *cis-trans*-glycol, on obtient, après concentration de la liqueur, de fines aiguilles fusibles à 125°. L'eau mère, séparée et évaporée à siccité, donne des cristaux de même point de fusion.

Ces cristaux constituent donc le *cis* + *cis-trans*-naphtanediol, non dédoublable par cristallisation en ses composants, mais dédoublable en passant par les éthers acétiques.

L'union directe du *cis*-glycol et du *cis-trans*-glycol explique la formation du produit fusible à 125°, isolé dans la préparation du *cis-trans*-naphtanediol.

L'étude cryoscopique du *cis* + *cis-trans*-naphtanediol a montré qu'en solution aqueuse étendue, la combinaison est dissociée.

Détermination cryoscopique.

Substance = 0,408; dissolvant (eau) = 50^g;

Abaissement du point de congélation = 0°,085;

ce qui donne :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O ² .
Poids moléculaire	177	170

ORTHOCYCLOHEXANEDIOLS.

Il a été décrit deux orthocyclohexanediols : le *cis*-orthocyclohexanediol, découvert par M. Brunel ⁽¹⁾, fusible à 104°; le *cis-trans*-orthocyclohexanediol, isolé par M. Markownikoff ⁽²⁾, fondant à 99°.

Je dois à l'obligeance de M. Brunel d'avoir mis à ma disposition une petite quantité de chacun de ces deux diols.

Le mélange équimoléculaire de ces glycols ayant été dissous dans la benzine, la liqueur a été évaporée et le résidu, repris par l'éther de pétrole, a fourni un composé cristallisé fusible à 73°-74°. Ce dernier constitue le *cis* + *cis-trans*-orthocyclohexanediol.

Or, MM. Sabatier et Mailhe ⁽³⁾, en effectuant, à 130°, l'hydrogénation de la pyrocatechine par la méthode catalytique au nickel, ont obtenu des cristaux rhombiques de cyclohexanediol-1.2 appelé par ces auteurs *orthoquinite*. « Ces cristaux, fondant à 75°-76°, ne donnent pas de » coloration avec le chlorure ferrique, ne brunissent pas » au contact des alcalis et ne réduisent pas la liqueur de » Fehling. Nous pensons qu'il constitue le *cis*-cyclo- » hexanediol; les synthèses antérieures n'auraient jusqu'à » présent fourni que le *trans*. Parmi les raisons qui » militent en faveur de cette manière de voir, nous indi- » querons les suivantes :

» 2° Le point de fusion de la paraquinite de Bæyer est » notablement plus bas que celui de la paraquinite *trans* » (102° au lieu de 140°). De même, on peut prévoir que » le point de fusion de l'orthoquinite *cis* sera inférieur à

(1) BRUNEL, *Thèse de Doctorat* (Faculté des Sciences, Paris, 1905).

(2) MARKOWNIKOFF, *Lieb. Ann.*, t. CCCII, p. 21.

(3) SABATIER et MAILHE, *Comptes rendus*, t. CXLVI, p. 1154.

» celui de l'orthoquinite *trans* et, en outre, d'après les
 » règles, devra être plus bas que celui du composé ana-
 » logue de la série *para*, c'est-à-dire 102°. »

Il me paraît évident, malgré une différence de deux degrés dans le point de fusion, que l'orthoquinite *cis* de MM. Sabatier et Mailhe est la combinaison moléculaire des *cis* et *cis-trans*-glycols. On peut, en effet, penser que, dans l'hydrogénation catalytique de la pyrocatechine, il y a production des deux diols isomériques et, partant, formation du composé *cis* + *cis-trans*.

QUINITES.

Les deux quinites *cis* et *cis-trans* ont été découvertes et étudiées par Bæyer (1). Il les obtint en partant de l'éther succinylsuccinique, produisant d'abord la paracyclohexanedione qui, par hydrogénation, conduit aux deux stéréoisomères fondant respectivement à 102° (*cis*) et à 140° (*cis-trans*).

J'ai préparé les deux quinites de Bæyer en suivant les indications de ce savant : 100^g d'éther succinylsuccinique sont, par la méthode de Hermann (2), transformés en cyclohexanedione dont il a été recueilli 30^g environ. L'hydrogénation de la dicétone a été réalisée par l'amalgame de sodium, en maintenant, comme il est indiqué, un courant constant de gaz carbonique. J'ai ainsi obtenu 25^g de quinites brutes, qui ont été éthérifiées par l'anhydride acétique en présence de pyridine, suivant une technique souvent décrite dans ce Mémoire.

Le produit d'acétylation, traité par l'éther acétique, a donné des cristaux fusibles à 102° (diacétate de *cis-trans*-quinite) et un produit huileux qui n'a pu être amené à cristallisation.

(1) BÆYER, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXXVIII, p. 93.

(2) HERMANN, *Lieb. Ann.*, t. CCXI, p. 321.

Les cristaux fusibles à 102° (environ 135°) ont, par saponification, été transformés en la *cis-trans*-quinite (P. F. 140°); le produit huileux, saponifié, n'a donné la *cis*-quinite qu'en quantité extrêmement faible.

MM. Sabatier et Mailhe ⁽¹⁾ ayant indiqué que l'hydrogénation directe de l'hydroquinone par la méthode catalytique conduisait aux quinites, mais produisait en quantité importante la quinite *cis*, j'ai répété leurs expériences.

En hydrogénant l'hydroquinone aux températures comprises entre 150° et 170° , j'ai obtenu un produit qui, purifié par cristallisation dans l'éther acétique, se présente en cristaux mamelonnés fusibles vers 100° .

L'acétylation de 15° de ce composé est réalisée par simple ébullition de sa solution dans l'anhydride acétique. Au bout de 2 heures, l'opération est arrêtée et l'anhydride acétique en excès est éliminé par distillation. Le résidu, repris par l'éther éthylacétique bouillant, fournit, par refroidissement de la liqueur, 12° de cristaux de diacétylquinite *cis-trans* (P. F. 102°); les eaux mères précédentes abandonnent, par évaporation spontanée, un liquide visqueux (11°), qui bientôt se prend en masse. Ce produit constitue le diacétate de *cis*-quinite (P. F. 35°); il est purifié par cristallisation dans l'alcool.

Dans l'hydrogénation de l'hydroquinone, j'ai donc obtenu, dans ces conditions, les deux stéréoisomères en égale quantité.

J'ai essayé de réaliser la combinaison des quinites régénérées des diacétates : poids égaux de chacune d'elles sont dissous dans l'éther acétique. La solution concentrée abandonne par refroidissement des cristaux mamelonnés dont le point de fusion, peu net, est voisin de 100° . Deux cristallisations dans l'acétone séparent facilement la *cis*-

(1) SABATIER et MAILHE, *Comptes rendus*, t. CXLVI, p. 1194.

trans-quinite moins soluble de la *cis*-quinite plus soluble.

De sorte que, pour obtenir en quantité importante chacune des deux quinites, il suffit de traiter directement par des dissolvants le produit d'hydrogénation de l'hydroquinone. Une première cristallisation dans l'éther acétique enlève un peu de cyclohexanol; la masse cristalline reprise par l'acétone donne un précipité de *cis-trans*-quinite, et une eau mère contenant la *cis*-quinite.

La facilité avec laquelle on sépare en ses deux composants le mélange équimoléculaire de *cis*-quinite et de *cis-trans*-quinite démontre que la combinaison *cis*+*cis-trans* n'existe pas dans le cas des paracyclohexanediols.

TERPANEDIOLS.

Le *cis*-terpanediol a été obtenu par déshydratation de l'hydrate de terpène.

Le *cis-trans*-terpanediol a été préparé par saponification de son éther diacétique, formé dans l'action de l'acétate d'argent sur le dibromhydrate de dipentène *cis-trans*. Ce dibromhydrate de dipentène s'obtient très facilement dans l'action de l'acide bromhydrique sec sur le limonène droit. Sa purification est au contraire assez délicate, car, par simple dissolution dans l'alcool chaud, il perd de l'acide bromhydrique avec formation de dipentène. Aussi doit-on, dans toutes les opérations, éviter de chauffer ce produit.

Le dibromhydrate brut est donc lavé à l'eau froide, tant que l'eau de lavage manifeste une réaction acide; puis il est dissous dans un peu d'éther. La solution étherée, desséchée, est additionnée d'un grand volume d'alcool; elle abandonne alors des cristaux de dibromhydrate *cis-trans* fusibles à 64°.

Pour réaliser l'acétylation du dibromhydrate, au lieu de

le dissoudre dans l'acide acétique et d'ajouter à la solution un excès d'acétate d'argent ⁽¹⁾, j'ai, dans le but d'augmenter les rendements qui sont toujours faibles, ajouté peu à peu le dibromhydrate dans l'acide acétique refroidi et renfermant l'acétate d'argent. On peut ainsi éviter partiellement la dissociation du composé bromé.

L'éther diacétique obtenu dans ce traitement est saponifié; il fournit le *cis-trans*-terpanediol en magnifiques cristaux fusibles à 158°.

Si l'on prépare une solution benzénique bien sèche d'un mélange équimoléculaire des deux terpanediols, on obtient, après concentration, des cristaux dont le point de fusion ne peut être déterminé. En effet, ils commencent à se ramollir dès 95° et la fusion n'est complète que vers 140°. Des cristallisations successives dans la benzine et dans l'acétone ont permis de séparer les deux terpanediols.

Enfin, poids égaux des deux terpanediols sont dissous dans l'eau à froid pour éviter la production de terpinéol; la solution aqueuse, concentrée par exposition dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, dépose des cristaux qu'on sépare mécaniquement, de *cis-trans*-terpanediol et d'hydrate de *cis*-terpanediol.

Ces observations permettent de conclure que dans le cas des terpanediols, la combinaison *cis*+*cis-trans* n'existe pas.

CAMPHYLGLYCOLS.

Récemment, M. Bredt, dans un travail sur la constitution du camphre ⁽²⁾, a, en hydrogénant l'oxyméthylène-camphre, obtenu trois glycols



⁽¹⁾ BÆYER, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXVI, p. 2865.

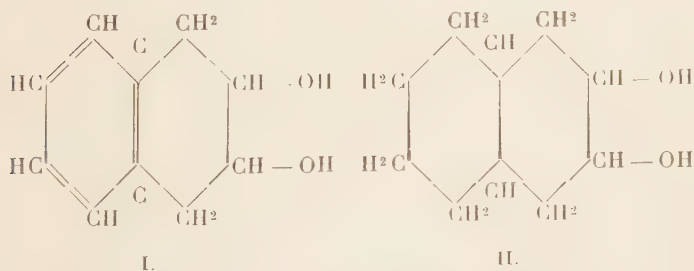
⁽²⁾ BREDT, *Lieb. Ann.*, t. CCCLXVI, p. 66.

le *cis*-camphylglycol, fusible à 87°; le *cis-trans*-camphylglycol, fondant à 116°, et un troisième glycol, fusible à 96°. « Il s'agit probablement, dit M. Bredt (*loc. cit.*, p. 66), » d'un mélange eutectique bien cristallisé ou d'une troisième modification stéréoisomérique ».

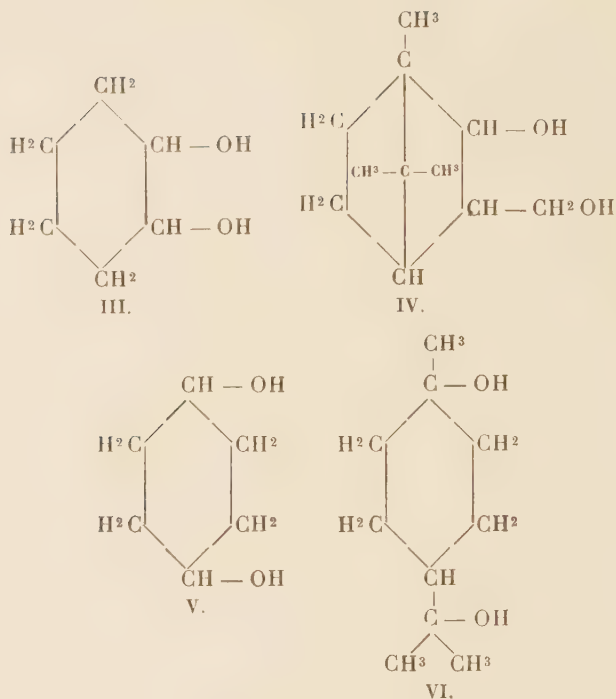
Il y a tout lieu de penser qu'on se trouve là en présence d'un fait analogue à ceux que j'indique dans ce travail, et que j'ai signalé dans une Note du 5 avril 1909 (1); le glycol fusible à 96° est, selon toute vraisemblance, le composé *cis+cis-trans*.

REMARQUES SUR LES COMBINAISONS *CIS+CIS-TRANS*.

Si l'on considère les formules des glycols hydronaphtaléniques, des cyclohexanediols, des quinites, des terpanediols, des camphylglycols, on peut remarquer que les composés I, II, III, IV ont, dans leurs formules, deux atomes de carbone asymétriques, et que ce sont précisément ces composés qui donnent la combinaison *cis+cis-trans*. Les quinites V, les terpanediols VI, qui ne possèdent pas d'atomes de carbone asymétriques, ne donnent pas cette combinaison :



(1) H. LEROUX, *Comptes rendus*, t. CXLVIII, p. 931.



Il paraît donc devoir être attaché une importance primordiale à l'existence d'asymétrie moléculaire dans les composés hydroaromatiques qui possèdent l'isomérisie *cis* et *cis-trans* et peuvent donner lieu à la combinaison envisagée.

CONCLUSIONS.

Dans la première Partie de mon travail, j'ai indiqué les procédés suivis pour obtenir les produits d'hydrogénation de la naphthaline.

J'ai montré que l'addition de 4^{at} d'hydrogène conduisait au naphtanetriène, dont la constitution a été établie, prouvant que la fixation de l'hydrogène s'effectuait sur un seul des noyaux de la naphthaline.

Les conditions de formation du naphthane ont été précisées; la fixation de 10^{at} d'hydrogène sur la naphthaline ne se réalise que dans des limites étroites de température par suite de la réversibilité observée de la réaction.

L'étude du naphthane a prouvé que ce composé possède les propriétés essentielles d'un carbure saturé, montrant une grande stabilité à l'égard des divers réactifs.

J'ai établi que l'hydrogénation des naphtols α et β conduisait aux naphtanols α et β ; que la production du naphtanol- α était peu avantageuse par suite de déshydratation du produit hydrogéné. J'ai fixé la nature d'alcools secondaires des naphtanols α et β , et préparé leurs éthers, leurs phényluréthanes, etc.

J'ai produit les naphtanones α et β par oxydation des naphtanols α et β , et décrit leurs principaux dérivés. Par hydrogénation de la naphtanone en milieu alcalin (alcool absolu et sodium) ou en milieu acide (acide iodhydrique et zinc), il n'a pas été observé de production d'un stéréoisomère.

Les naphtanamines α et β ont été dérivées des naphtanones, par hydrogénation des naphtanoximes. Ces composés rappellent, par leurs propriétés basiques, les amines de la série grasse.

J'ai préparé les naphtanènes α et β , par déshydratation des naphtanols; le naphtanène- β a été spécialement étudié et sa constitution a été établie. Ce composé, possédant une liaison éthylénique, est doué de propriétés réactionnelles énergiques: il peut fixer 2^{at} d'halogène, s'unir à l'acide hypoiodeux naissant, et s'additionner 1^{mol} d'acide organique pour former les éthers du naphtanol- β .

J'ai spécifié les conditions de formation des naphtane-diols *cis* et *cis-trans*, à partir du dibromonaphthane- β ; quelques dérivés de ces glycols ont été décrits.

J'ai étudié le naphtanetriènediol, antérieurement obtenu par Bamberger; certaines constantes physiques de ses

dérivés ont été précisées, son iodhydrine a été préparée, enfin sa nature de *cis*-glycol a été établie. Son isomère, le *cis-trans*-naphtanetriènediol, a également été obtenu et ses dérivés ont été décrits.

Dans la seconde Partie de mon travail, j'ai exposé que les composés stéréoisomériques : le *cis*-naphtanediol et le *cis-trans*-naphtanediol, d'une part; que le *cis*-naphtanetriènediol et le *cis-trans*-naphtanetriènediol, d'autre part, pouvaient s'unir à molécules égales pour donner un troisième glycol : le *cis+cis-trans*-naphtanediol, dans le premier cas et le *cis+cis-trans* naphtanetriènediol, dans le second.

L'existence de cette combinaison a été retrouvée dans les orthocyclohexanediols; les quinites et les terpanediols n'ont pas fourni cette combinaison.

L'un des trois camphylglycols, découverts par M. Bredt, a été envisagé comme constituant le composé *cis+cis-trans*.

Enfin, j'ai rapproché les conditions de la formation de cette combinaison de celles dans lesquelles un racémique prend naissance avec les isomères droit et gauche, et j'ai conclu que la faculté de cette combinaison se rattache à la présence d'atomes de carbone asymétriques dans l'édifice moléculaire des corps qui la possèdent.

Vu et approuvé :

Paris, le 18 mai 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 18 mai 1910.

POUR LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L'INSPECTEUR D'ACADÉMIE,

ISTRIA.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Détermination de la chaleur de combustion de quelques-uns des composés préparés pour la première Thèse.

Vu et approuvé :

Paris, le 18 mai 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 18 mai 1910.

POUR LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L'INSPECTEUR D'ACADÉMIE,

ISTRIA.

